

APR 16 '53

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik
und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft
zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

INHALT

<i>Aus der Forschungsstelle für Elektronenmikroskopie der Technischen Hochschule Graz</i>	
Vidmajer, A. (Hanau), Übermikroskopische Untersuchungen an sublimiertem Molybdänoxid (mit 12 Abb.)	69
<i>Aus dem Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt</i>	
Hofmann, U. und Th. Nemetschek, Kleinwinkelstreuung an Tonmineralien (mit 16 Abb.)	83
<i>Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen</i>	
Jenckel, E. und R. Heusch, Die Erniedrigung der Einfriertemperatur organischer Gläser durch Lösungsmittel (mit 10 Abb.)	89
<i>Aus dem physikalischen Laboratorium der Firma Kalle u. Co. A.-G., Wiesbaden-Biebrich</i>	
Deile, O., Krämer, H. und W. Klaus, Über das adsorptive Verhalten der Methylzellulose an Polystyrol aus dem Brechungsindex von Polystyrolsol mit Zusatz von Methylzellulose (mit 6 Abb.)	105
<i>Aus dem Chemischen Laboratorium (Technisches Sekretariat) der Metallgesellschaft A. G., Frankfurt/M.</i>	
Schyttil, F. und R. Volpers, Über die verstärkende Wirkung von Gummifüllstoffen (mit 6 Abb.)	110
<i>From the Department of Coal Gas and Fuel Industries with Metallurgy, University of Leeds, England</i>	
Sarkar, A. K., B. Sc., B. Sc. (Tech), Ph.D., An Electron-Microscopic Study of the Colloidal Structure of Coal Tars (with 7 illustrations)	116
<i>Aus dem Institut für Landtechnische Grundlagenforschung der Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völkenrode</i>	
Mewes, E., Zur Systematik der Verformungen und Fließvorgänge (mit 1 Abb.)	120
Wissenschaftliche Kurzberichte	
<i>Aus den chemischen Prüflaboratorien Agra (Indien)</i>	
Narain Tewari, S., Röntgenstreuung an wässrigen Chromoxyden	123
<i>Aus den chemischen Prüflaboratorien Agra (Indien)</i>	
Narain Tewari, S., Fluoreszenzanalyse des wässrigen Chrom- und Aluminiumoxydes im ultravioletten Licht	123
Bücherbesprechungen	124
Referate	125

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14**, Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krodorf b. Gießen**, Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzise und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendig, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von den Zeitschriften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35**, Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West, Georg-Speyer-Straße 76**, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Aus der Forschungsstelle für Elektronenmikroskopie der Technischen Hochschule Graz

Übermikroskopische Untersuchungen an sublimiertem Molybdäntrioxyd

Von A. Vidmajer (Hanau)

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Januar 1953)

Einleitung

Sublimiertes hochdisperses MoO_3 besitzt wegen seiner guten Reduzierbarkeit große Bedeutung für die Herstellung von metallischem Molybdän. Die Gewinnung erfolgt großtechnisch vor allem nach dem Verfahren von P. Schwarzkopf (1) und nach einem modifizierten Verfahren der Climax-Molybdenum-Company in Amerika. Aus nach dem erstgenannten Verfahren hergestelltem Molybdänsäureanhydrid können durch ein spezielles Windsichtverfahren (2) zwei Fraktionen, eine sogenannte „schwere“ und eine „leichte“, gewonnen werden, die zwar stofflich identisch sind, in ihren physikalischen Eigenschaften aber erhebliche Unterschiede aufweisen. Auch die Teilchenformen sind grundverschieden: die schwere Fraktion besteht in der Hauptsache aus kugeligen Gebilden, während die leichte sich aus plättchenförmigen, sehr dünnen Kristallen zusammensetzt (3). Dem Pulvermetallurgen sind die entscheidende Bedeutung der qualitativen Beschaffenheit der MoO_3 -Sublimate und die Auswirkungen auf das Reduktionsverhalten und die Eigenschaften des anfallenden Molybdänpulvers hinsichtlich Verpreßbarkeit und Sinterreignung grundsätzlich bekannt. Es ist daher in gleicher Weise sowohl vom Standpunkt der Grundlagenforschung als auch von dem der Industrie von Interesse, dieser Problematik näherzutreten. *)

Im folgenden wird zunächst auf die Frage der Abhängigkeit der Sublimattracht von den Sublimationsbedingungen und den Ausgangsmaterialien eingegangen. Daran anschließend werden das Verhalten des MoO_3 im Übermikroskop und seine Veränderungen durch elektronische Belastung

beschrieben. Im letzten Abschnitt wird versucht, auf Grund eines unter Ausnutzung der neuesten Entwicklung der übermikroskopischen Präparationstechnik gewonnenen Beobachtungsmaterials über den Aufbau der MoO_3 -Sublimate die Ursachen der gleichzeitigen Ausbildung kugeliger und plättchenförmiger Sublimatanteile anzugeben und die Kinetik des Sublimationsvorganges qualitativ beschreibend zu erfassen.

I. Über die Abhängigkeit der Sublimattracht von den Sublimationsbedingungen und den Ausgangsmaterialien

Aus der Tatsache der Trennbarkeit von sublimiertem MoO_3 in eine schwere und eine leichte Fraktion ergibt sich die Frage nach den Ursachen der Ausbildung verschiedenartiger Teilchen. Es wird experimentell geprüft, inwieweit das der Sublimation unterworfenene Ausgangsmaterial, die Sublimations- (bzw. Destillations-)Temperatur und die Intensität des die Sublimationsverhältnisse sehr beeinflussenden Luftstromes von Einfluß auf die Teilchengröße und -form sind, und unter welchen Bedingungen sich vorzugsweise nur eine der beiden Fraktionen bildet.

Die Anordnung der Sublimationseinrichtung zeigt schematisch die Abb. 1. Es wird das zu sublimierende Gut in Quarzglas-Tiegeln, welche in rotierende elektrische Öfen eingesetzt sind, erhitzt. Die technisch verwendeten Temperaturen liegen um 900° Celsius, also über dem Schmelzpunkt des MoO_3 ; wir werden aber sehen, daß bei der Abscheidung aus der Gasphase der flüssige Zustand nicht durchschritten wird. Das aus dem Dampf gebildete, aufsteigende Sublimat wird in Abscheidern niedergeschlagen; die Verflüchtigung wird durch Einblasen von Luft beschleunigt. Auf diese Weise wird sehr weitgehend reines MoO_3

*) Die vorliegende Arbeit wurde von F. Benesovsky, dem Leiter der Versuchsanstalt des Metallwerkes Plansee, Reutte/Tirol, angeregt.

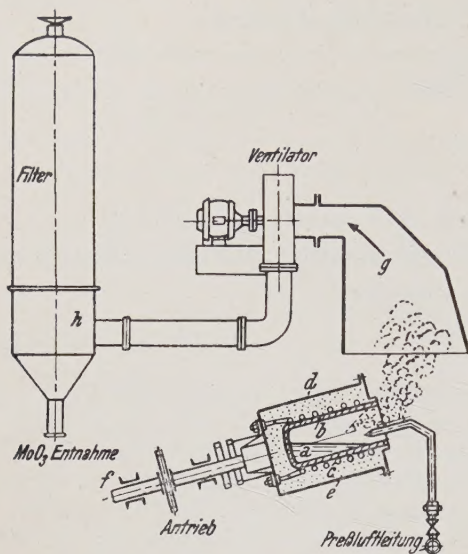


Abb. 1. Anlage für die Sublimation von Molybdäntrioxyd. a) Flüssiges Molybdänkonzentrat; b) Quarzguttiegel; c) Molybdän-Heizleiter; d) Isolation; e) Eisenmantel; f) rotierende Achse des Ofens; g) Abzugshaube; h) Sammelraum (Zyklon)

erhalten, da die Verunreinigungen, wie SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO u. a., bei der Sublimationstemperatur nicht nennenswert flüchtig sind (4). Ein zweimal sublimiertes MoO_3 hat folgende chemische Analyse:

MoO_3	99,97 %
Fe_2O_3	0,01 %
Dest.-	
Rückstand	0,02 %

Für die vorliegenden Versuche wurden die Sublimate nicht den Abscheidern entnommen, sondern in etwa 50 cm Entfernung über der Ofenmündung abgefangen (das entspricht in der Abbildung etwa dem unteren Rand der Abzugshaube). Als Ausgangsmaterialien wurden verwendet: Abgerösteter Molybdänglanz, technisch reines MoO_3 der Climax-Molybdenum-Company, Mo-Drahtabfälle, Mo-Metallabfälle (größere kompakte Stücke) und bereits vor-sublimiertes reines MoO_3 . Sublimatproben wurden jeweils dem Vorlauf (das ist bei etwa 700°C) ohne Einblasen von Luft und bei der normalen Arbeitstemperatur des Ofens (bei rund 900°C) sowohl ohne, als auch bei verschieden starker Luftzufuhr entnommen.

Von allen Proben wurden für die übermikroskopische Untersuchung „Aufstäubepräparate“ hergestellt. Diese sehr einfache Präparationsmethode war für den speziellen Fall deswegen besonders geeignet, da

sie die Erhaltung nativer Aggregate gewährleistet und während der Präparation jede Objektbeanspruchung vermieden wird. Alle in diesem Abschnitt wiedergegebenen Aufnahmen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 80000 Volt und geringstmöglichem Strahlstrom erhalten. Die elektronenoptische Vergrößerung betrug 1200:1, die Reproduktionen sind lichtoptisch auf 3000:1 nachvergrößert.

Um zu begründen, weshalb man für so geringe, noch mit dem Lichtmikroskop erreichbare Vergrößerungen vorteilhaft ein Übermikroskop einsetzt, sei erwähnt, daß das Übermikroskop bei dem Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops eine 500- bis 1000mal höhere Tiefenschärfe besitzt, und daß es auch über eine sehr viel stärkere Kontrastempfindlichkeit verfügt. Lichtmikroskopisch wären die gezeigten Abbildungen wegen der Tiefe des Dingraumes nicht in dieser Schärfe zu erhalten und auch der Kontrastunterschied zwischen Objektträger und dem Präparat wäre sehr gering.

Bei geringer Vergrößerung hergestellte übermikroskopische Aufnahmen erlauben eine sehr schonende Behandlung des Präparates (da man mit sehr geringen Strahlstromstärken auskommt). Sie lassen sich ohne Schwierigkeiten lichtoptisch weitervergrößern. Das um zwei Größenordnungen bessere Auflösungsvermögen des Übermikroskops ist auch in der Abbildung mit geringerer Vergrößerung enthalten, so daß man — entsprechend feinkörniges Plattenmaterial vorausgesetzt — auf die dem Übermikroskop eigene förderliche Vergrößerung auch lichtoptisch weiter vergrößern kann. — Im übrigen sei auf die einschlägige Literatur verwiesen (5).

Die Abbildungen bringen Ausschnitte aus drei Versuchsreihen. Abb. 2a stellt ein Ausgangsmaterial dar, das nahezu keine kugeligen Anteile aufweist. Es ist dies MoO_3 der Climax-Molybdenum-Company. Eine kurze Beschreibung der Herstellungsverfahren solcher Sublimate ist bei F. Benesovsky und A. Vidmajer (6) gegeben. Die Unterschiede gegenüber dem Schwarzkopf-Verfahren liegen einmal in einer andersartigen Ofenbauart und verfahrenstechnisch vor allem darin, daß das Sublimat naß niedergeschlagen wird. Wie später gezeigt werden wird, ist diese Naßfällung für das Fehlen kugelförmiger Sublimatanteile bestimmend.

Wird dieses Produkt an der Luft erhitzt, so sublimiert MoO_3 ab. Die Ausbildung des bei Erreichen der Sublimationstemperatur anfallenden Rauches zeigt die Abb. 2b. Neben stäbchen- und plättchenförmigen Kristallen sind auch sehr große Kugeln (keine Scheiben, wie durch Stereoaufnahmen eindeutig erwiesen ist) in dem Rauch enthalten.

In der folgenden Abb. 2c hat die Anlage bereits ihre volle Arbeitstemperatur

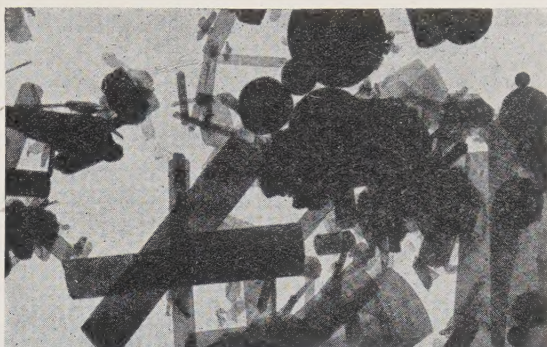


Abb. 2a. Sublimiertes MoO_3 der Climax-Molybdenum-Company. 3000 x

Abb. 2d. wie Abb. 2c, erhalten bei mäßiger Luftzufuhr zur Beschleunigung des Sublimationsvorganges. 3000 x

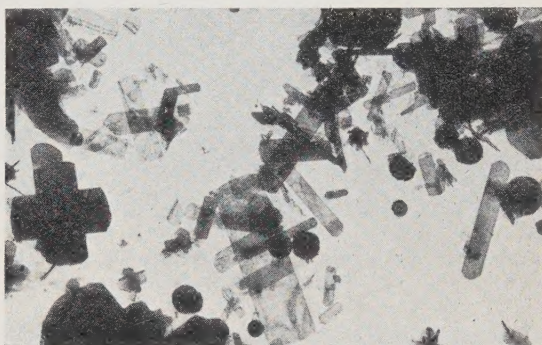


Abb. 2b. Sublimat von MoO_3 aus dem in Abb. 2a abgebildeten Ausgangsmaterial, erhalten bei 700°C ohne Einblasen von Luft. 3000 x

Abb. 2e. wie Abb. 2c, bei stärkerer Intensität des über die Schmelze geblasenen Luftstromes. 3000 x

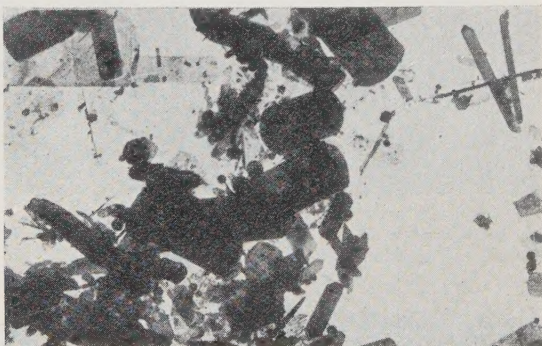
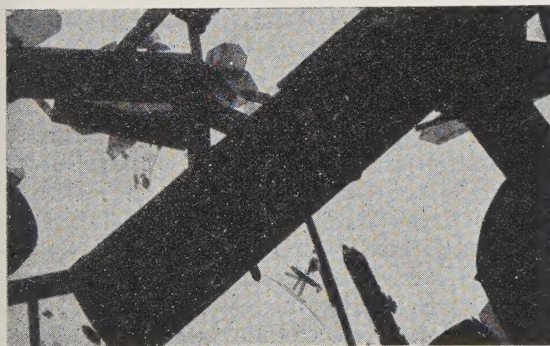


Abb. 2c. wie Abb. 2b, erhalten aus einer Schmelze von MoO_3 bei 900°C ohne Einblasen von Luft. 3000 x

Abb. 2f. wie Abb. 2c, bei sehr starker Blaseintensität. 3000 x

erreicht (900°C), es wird aber noch keine Luft eingeblasen. Die Temperatursteigerung bewirkt ein stärkeres Wachstum der Nadeln und Plättchen, wohingegen die Größe der kugeligen Teilchen etwas abnimmt.

Wird auf die Oberfläche der Schmelze Luft geblasen, so nimmt mit zunehmender Stärke des Luftstromes die Feinteiligkeit

des Sublimates immer mehr zu (Abb. 2d, e, f). Es fällt auf, daß mit steigender Blaseintensität die Größenabnahme für die kugeligen Teilchen eine stärkere ist als für die Plättchen.

Das Aussehen der aus Molybdänglanzabbränden erhaltenen Sublimate ist praktisch dasselbe; es sind die in den Abbränden enthaltenen Verunreinigungen offen-

sichtlich ohne Einfluß auf die Ausbildung der Sublimattracht.

Deutlich verschieden von diesen aus oxydischem Material erhaltenen Sublimaten sind diejenigen, die man aus metallischem Molybdän in oxydierender Atmosphäre erhält. Auch ohne besondere Zufuhr von Luft sind die entstehenden Kugeln und Plättchen bzw. Stäbchen (Abb. 3a) sehr viel

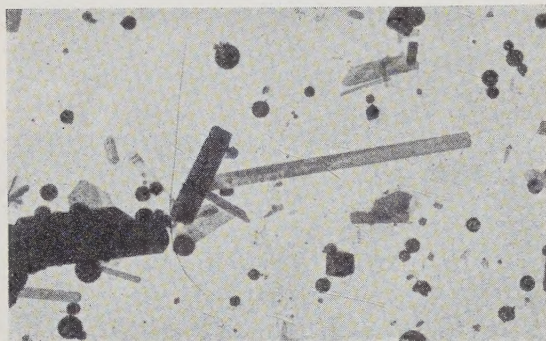


Abb. 3a. MoO_3 , wie es beim Erhitzen von Mo-Metall an der Luft anfällt. 3000 x

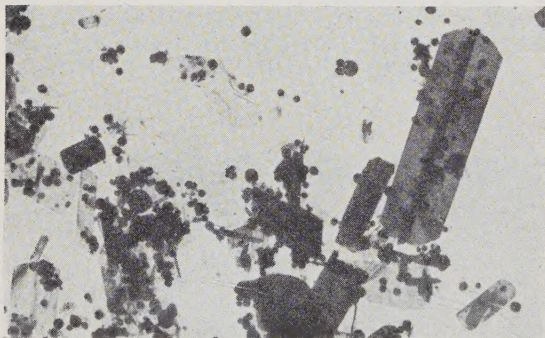


Abb. 3b. wie Abb. 3a, erhalten durch Anblasen von glühendem Mo-Metall mit Luft. 3000 x

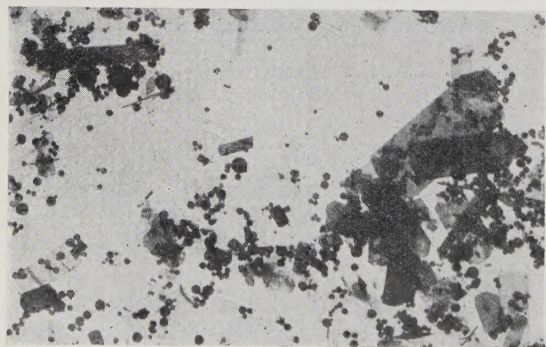


Abb. 3c. wie Abb. 3b, besonders starke Luftzufuhr 3000 x

kleiner als im vorigen Beispiel (Abb. 2c). Die Feinteiligkeit wird durch Anblasen des glühenden Mo-Metalls mit Luft noch erheblich gesteigert (Abb. 3b, c). Diese durch „Abrennen“ von metallischem Molybdän entstandenen Sublimate sind besonders reich an kugeligen Teilchen.

Die letzten drei Abbildungen zeigen Sublimatate von bereits einmal durch Sublimation vorgereinigtem MoO_3 . Wieder ohne Einblasen von Luft (Abb. 4a), bei mittlerer (Abb. 4b) und starker Blaseintensität (Abb. 4c); in allen drei Fällen bei der Arbeitstemperatur des Ofens (900°C). Diese Bilder entsprechen etwa den Abb. 2c, d, e, f). Dadurch wird die bereits getroffene Feststellung bestätigt, daß in den Ausgangsmaterialien vorhandene Verunreinigungen auf die Ausbildung der äußeren Form der Sublimatteilchen ohne Einfluß sind.

Es kann nun an Hand dieses Bildmaterials die Anwendbarkeit der bisherigen Vorstellungen über die Ursachen der Abscheidung kugeliger Sublimatanteile erörtert werden:

Gegen die Annahme, daß die Kugeln durch „Herausblasen von Tröpfchen“ aus einer Schmelze von MoO_3 entstehen, sprechen die Abb. 2b, c, 3a, b, c und 4a. In keinem der Fälle liegt primär eine Schmelze von MoO_3 vor. Metallisches Mo nimmt beim Erhitzen und Anblasen mit Luft bei und über der Oxydationstemperatur wohl sehr hohe Temperaturen an, da ja die Oxydationswärme an der Metalloberfläche frei wird; dadurch wird das gebildete MoO_3 aber sofort zum Verdampfen gebracht.

Die Kugelbildung durch „Zusammenschmelzen oder -sintern“ gut ausgebildeter Kristalle beim Passieren heißer Ofenzonen trifft jedenfalls nicht zu für die in den Abb. 2b und 3a gezeigten Präparate, die sowohl nicht durch Schmelzen, da sie weit unterhalb des Schmelzpunktes erhalten wurden, entstanden sein können, als auch nicht durch Sintern, da für ein Sinterprodukt die Kugeloberflächen zu homogen erscheinen.

Ebenso sind die Ursachen der Kugelbildung, wie schon festgestellt, nicht in der unterschiedlichen Reinheit der Ausgangsmaterialien zu suchen, da unabhängig davon in allen hergestellten Sublimaten kugelige Anteile auftreten. — Auch die immerhin in weiten Grenzen variierten Herstellungsbedingungen können keine Hinweise dafür geben, wie das Auftreten von Kugeln im Sublimat etwa zu verhindern wäre.

Es ergibt sich somit, daß keine der vermuteten Ursachen die Entstehung der kugeligen Sublimatanteile für alle Fälle befriedigend erklärt. Bei hohen Blaseintensitäten wäre durch den sehr starken Luftstrom die Mitnahme von Tröpfchen aus der Schmelze denkbar, auch bei hohen Temperaturen das Zusammenschmelzen oder -sintern von Kristallen. — Die Tatsache jedoch, daß kugelige Anteile — und zwar besonders gut ausgebildete — auch beträchtlich unterhalb des Schmelzpunktes und auch ohne Einblasen von Luft sich mit abscheiden, und daß ferner — unabhängig von der Sublimationstemperatur, der Qualität der Ausgangsmaterialien und der angewandten Blaseintensität — ausnahmslos alle erhaltenen Sublimate neben den Plättchen, bzw. Stäbchen, auch kugelförmige Teilchen enthalten, legt die Annahme nahe, daß ein diskreter ursächlicher Mechanismus wirksam ist, der, statistischen Gesetzen folgend, die gleichzeitige Abscheidung von kugeligen und plättchenförmigen Anteilen bewirkt.

Demnach käme einer verschieden starken Luftzufuhr während des Sublimationsvorganges nur die Rolle eines die MoO_3 -Gasphase mehr oder weniger verdünnenden und eine verschieden schnelle Abkühlung bewirkenden Mediums zu.

Die Ursachen der verschiedenartigen Teilchenausbildung würden jedoch dann in dem Umstand der Anwesenheit der Luft als nicht in das Gitter einbaubares Fremdgas zu suchen sein, derart, daß unter bestimmten Voraussetzungen adsorbierte Luftschichten das Kristallwachstum behindern und nicht nur wohlausgebildete Kristalle, sondern auch in der äußeren Form kugelige Aggregate feinsten Kriställchen zur Abscheidung gelangen. Auf die diesbezüglichen Vorstellungen und auf deren experimentelle Fundierung soll im letzten Abschnitt ausführlich eingegangen werden.

II. Die Veränderungen von Molybdäntrioxyd im Übermikroskop bei starker Bestrahlung

In diesem Abschnitt werden Beobachtungen über das Verhalten von Präparaten der beiden Sublimatfraktionen im Übermikroskop in Abhängigkeit von der elektronischen Belastung mitgeteilt. — Diese Untersuchungen sollen einerseits weitere Aufschlüsse über den Aufbau der MoO_3 -

Sublimate geben, andererseits sollen sie auch einen Teil der Möglichkeiten aufzeigen, über die die übermikroskopische Technik verfügt.

Die Objektbelastung durch den Elektronenbeschuß während des Mikroskopierens war schon wiederholt Gegenstand von Untersuchungen (7). Schon seit längerem

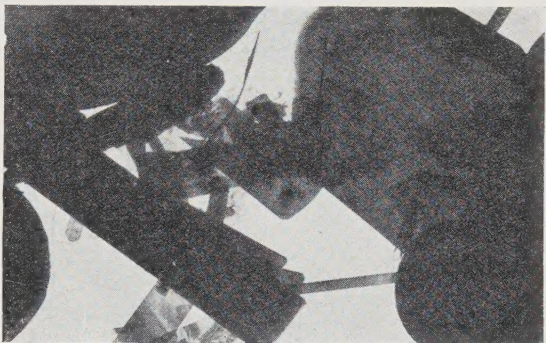


Abb. 4 a. MoO_3 -Sublimat, erhalten aus einer Schmelze von bereits vorsublimiertem MoO_3 bei 900°C ohne Zufuhr von Luft. 3000 x

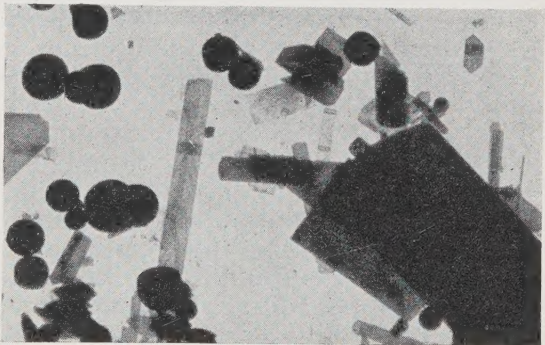


Abb. 4 b. wie Abb. 4 a, bei lebhafter Luftzufuhr 3000 x

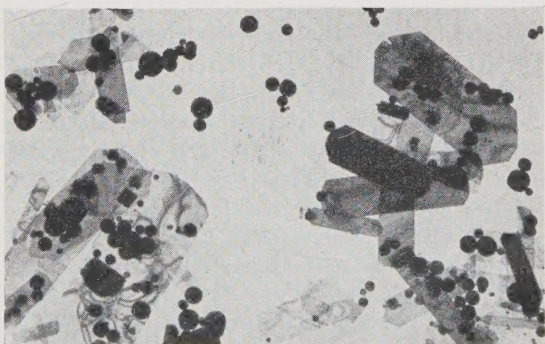


Abb. 4 c. wie Abb. 3 b, sehr starke Blaseintensität 3000 x

nützt man in der Präparationstechnik beispielsweise die durch Elektronenbestrahlung bewirkte mechanische Verfestigung und Erhöhung der chemischen Widerstandsfähigkeit der Kollodiumfolien (infolge Polymerisation und Dehydrierung im Strahl) bewußt aus (8). — Auch an MoO_3 liegen schon Beobachtungen über Veränderungen bei elektronischer Belastung vor (9). Fast alle bisherigen Arbeiten beschäftigen sich mit der Erforschung des Systems Molybdän/Sauerstoff, während unsere Betrachtungen dem Studium des Sublimationsvorganges gelten.

Bei dem Erhitzen von MoO_3 im Hochvakuum laufen einige Vorgänge parallel: 1. das Verdampfen bzw. Absublimieren von Substanz und das Niederschlagen an kälteren Stellen der Apparatur. 2. Geeignete Versuchsbedingungen vorausgesetzt, kann ein Wachstum des niedergeschlagenen Sublimates einsetzen; dabei ist es erforderlich, daß das Sublimat aus der Gasphase MoO_3 adsorbieren und ins Gitter einbauen kann. 3. Umkristallisation von Agglomeraten. 4. Zersetzung von MoO_3 zu MoO_2 unter Sauerstoffabgabe (metastabile Zwischenzustände dürften unter den angenommenen Voraussetzungen wohl nicht auftreten).

Für den Fall, daß die Erwärmung durch Elektronenstrahlen erfolgt, d. h. durch Elektronenabsorption aus dem Strahl und Umwandlung der kinetischen Energie der Elektronen in Wärme, können noch eine Reihe von Nebenerscheinungen auftreten, die in der Natur der Elektronenstrahlen begründet sind. So können ionisierende Wirkungen merkbar oder, wenn nicht eine hinreichende elektrische Leitfähigkeit vorhanden ist, störende Aufladungen des Objektes bewirkt werden. Weiterhin darf man sagen, daß in Übermikroskopen, die noch nicht über fettlose Schleusen verfügen, die Innenatmosphäre mehr oder weniger reduzierende Eigenschaften besitzt (C aus dem Dichtungsfett und Objekterwärmung).

Wir wollen zunächst das Verhalten des aus plättchenförmigen, gut ausgebildeten Kristallen bestehenden Sublimatanteiles bei steigender elektronischer Belastung verfolgen. In Abb. 5a ist dieser durch ein Spiralsichtverfahren angereicherte Anteil wiedergegeben. Um das Präparat zu schonen, sind die Strahlspannung sehr hoch (100 kV) und die Strahlstromstärke so gering als möglich gehalten*). An einigen Kriställchen sind, meist quer zur Längsachse, Gitterreflexe zu sehen**). Im linken

Bildteil befinden sich noch einige kugelige Teilchen, die infolge unvollständiger Sichtung mit in diese Fraktion gelangten.

Wird die Strahlstromstärke erhöht, so tritt infolge zunehmender Elektronenabsorption eine starke Erwärmung des Präparates ein, die ein Absublimieren von MoO_3 an kalte Folienstellen bewirkt (Abb. 5b). Diese feinsten Kriställchen von sekundärem Sublimat sind in diesem Bilde auf der Folie (links) zu erkennen, noch besser aber in dem Dunkelfeldbild, Abb. 7a, als leuchtende Pünktchen auf der Folie und zum Teil auch auf Kristallen.

Die Erwärmung infolge Elektronenabsorption erfolgt nicht homogen über den gesamten vom Strahl getroffenen Objektbereich, sondern sie ist abhängig von der Massendicke (= Dichte $\times$ Dicke) des Präparates. Stellen mit hoher Massendicke entziehen dem Elektronenstrahl mehr Energie als solche mit geringer Massendicke, dementsprechend ist auch die Temperatursteigerung an verschiedenen Stellen des Präparates unterschiedlich.

Die Betrachtung der Abb. 5b gibt auch einen Einblick in die Kinetik des durch die elektronische Belastung bewirkten Vorganges. Es ist von Interesse, festzustellen, daß beim Absublimieren die äußere Form der Kristalle erhalten bleibt (vgl. hierzu Abb. 5a), so daß man den Eindruck gewinnt, es sei eine Hülle stehengeblieben. Dies entspricht auch den Tatsachen; es handelt sich hier um eine Kohlenstoffhülle, die im Übermikroskop durch Aufdampfen bzw. Adsorption von Dichtungsfettbestandteilen am Präparat und Polymerisation bis zur Kohlehülle infolge Elektroneneinwirkung gebildet wurde***). Man sieht ferner, daß das Absublimieren von der

*) Die elektronische Objektbelastung fällt mit der Strahlspannung und steigt mit der Strahlstromstärke; d. h. a) hochbeschleunigte Elektronen werden wegen ihrer größeren Durchdringungsfähigkeit weniger absorbiert oder gestreut, b) die Zahl der absorbierten steigt mit der Zahl der insgesamt auf das Objekt auftreffenden Elektronen.

**) vgl. auch Abb. 4c und Abb. 8a, b.

***). Erwähnt sei, daß mit den neuesten Siemens-Übermikroskopen, die mit einer fettlosen Schleuse ausgerüstet sind, bei Beachtung der Betriebsvorschriften erst nach 6stündiger Bestrahlung des Präparates im Übermikroskop eine eben merkliche Beaufschlagung mit Kohlenstoff entsteht. Bei einem Teil der Bilder dieser Veröffentlichung wurde versuchsweise noch eine Schleuse älteren Typs verwendet, wobei festgestellt werden konnte, daß schon ungefähr nach 20 Minuten (bei mäßiger Bestrahlung) eine Kohleschicht gleicher Dicke entstanden war.



Abb. 5 a. Plättchenförmige MoO₃ - Sublimatfraktion
6000 x



Abb. 5 c. wie Abb. 5 b, nach längerer, sehr starker
elektronischer Belastung. 6000 x



Abb. 5 b. wie Abb. 5 a, nach Einwirkung einer stärkeren
Elektronenbestrahlung. 6000 x

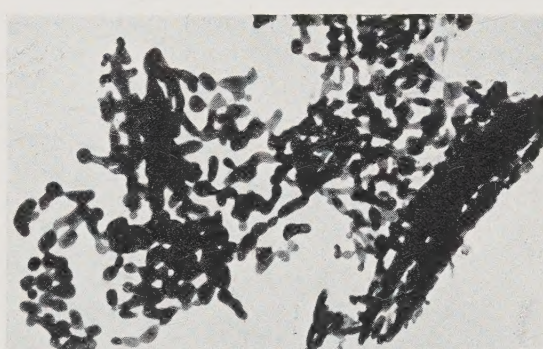


Abb. 5 d. MoO₂-Rückstand, wie er bei der elektronischen
Belastung von MoO₃-Einkristallen anfällt.
15000 x

Oberfläche her (und durch die Hülle hindurch) erfolgte. Im Inneren sind noch Reste der Kristalle stehengeblieben. Die nebenhergehende Zersetzung von MoO₃ ist besonders an den hellen Rändern zwischen der Kohlehülle und dem Restkern der Kristalle gut anzunehmen; es ist das zurückgebliebene Zersetzungsprodukt zu wenig flüchtig, um in experimentell tragbaren Zeiten im Übermikroskop verdampfbar zu sein. Dieser in Form feiner Pünktchen unregelmäßig im Skelett der Kristalle verteilte Rückstand von MoO₂ erscheint, wie bei stärkeren Vergrößerungen festgestellt wurde, geschmolzen und bildet unregelmäßig ketten- oder netzförmig zusammengelagerte Gruppen sublichtmikroskopisch feiner Tröpfchen, die bei starker Bestrahlung in ständiger Bewegung sind und nur gelegentlich zu größeren Tropfen zusammenfließen. Das Zusammenfließen wird sehr wahrscheinlich durch Kohlenstoffhäutchen behindert. Die Abb. 5d zeigt einen Ausschnitt eines solchen MoO₂-Agglomerates in stärkerer Vergrößerung.

Den Endzustand des Präparates nach längerer intensiver Elektronenbestrahlung gibt die Abb. 5c wieder. Es ist hier bereits die Trägerfolie (in der rechten Bildhälfte) zerstört, auch Objektteile selbst weisen Brüche und Verformungen auf.

Der Ablauf des Absublimierens und Zersetzens ist für diese plättchenförmige Fraktion meist gleichartig, unabhängig davon, ob das Präparat schnell oder langsam „aufgeheizt“ wird. Zuweilen ist das Absublimieren vom Rande her nicht beobachtbar. Dies trifft vor allem für sehr dünne Kristalle zu. O. Glemser (10) bringt in einer seiner Arbeiten eine Abbildung eines durch starke Bestrahlung derart veränderten Kristalles in 40 000facher Vergrößerung.

Ganz anders verhalten sich dagegen die kugelförmigen Sublimatanteile. Bei direktem, aber sehr mäßig gesteigerten Elektronenbeschuss „sprießen“ Kriställchen aus den Kugeln (Abb. 6a). Bei geeigneter Führung der elektronischen Belastung war es sogar möglich, aus einem kugeligen Teilchen Plättchen zu „züchten“, die an Länge

den Kugeldurchmesser übertrafen. Es handelt sich also hierbei um ein Wachstum von Kristallen. An der wiedergegebenen Abbildung sieht man unten links einige größere gewachsene Teilchen. Es ist experimentell sehr schwierig, besonders große Kristalle aus Kugeln zu züchten. Der geschilderte Fall konnte nicht im Bilde festgehalten werden; über dieses Gebiet sind systematische Untersuchungen noch im Gange.

Das „Anfangsstadium“ des Herauswachsens von Kristallen zeigt das folgende Dunkelfeldbild (Abb. 6b). Diese Präparatstelle lag nicht unmittelbar im Strahl, wurde also z. B. durch Wärmeleitung und Streuelektronen erwärmt. Das Temperaturgefälle geht in diesem Bild vom oberen zum unteren Rand. Die Folie ist gegen das kalte Objektgebiet zurückgewichen und dicht mit sekundärem Sublimat, das im Übermikroskop entstanden ist, beladen. Die Kugeln am unteren Bildrand zeigen noch kaum irgendwelche Veränderungen.

Auf Grund dieser beiden letzten Abbildungen sind wir in der Lage, folgende Feststellung zu treffen: Es ist sehr unwahrscheinlich, daß es sich bei den kugelförmigen Gebilden um kompakte Körper handelt, denn diese würden vornehmlich in sich rekristallisieren. Der Zusammenhalt der Bausteine dieser Kugeln muß also ein außerordentlich loser sein. Dadurch wird sowohl ausgeschlossen, daß es sich bei den Kugeln um erstarrte Tröpfchen von geschmolzenem MoO_3 handelt, als auch, daß sie Anhäufungen von zusammengesinterten Kriställchen darstellen. Diese Schlüsse stimmen mit denen aus Abschnitt I überein.

Bei stärkerem Elektronenbeschuß findet ein Kristallwachstum, wie es in den beiden vorangegangenen Fällen beobachtet werden konnte, nicht mehr statt. Die erhöhte Anheizgeschwindigkeit läßt eine Kristallisation nicht zu, es sublimiert teilweise MoO_3 ab, teilweise tritt auch Zersetzung ein. Der Ablauf dieses Vorganges ist analog dem bei der plättchenförmigen Fraktion immer zu beobachtenden und ist auch an der in den Abb. 5a, b, c (linker Bildrand) sichtbaren Kugel zu verfolgen.

Wird die elektronische Belastung sehr plötzlich und intensiv vorgenommen, so werden die Kugeln explosionsartig zerstört. Dies zeigt Abb. 6c. Nach unseren bisherigen Beobachtungen ist es noch nicht möglich, über die Ursachen dieses plötzlichen Zerfalles der Kugeln genauere Angabe zu machen. Es wird aber später (Abschnitt



Abb. 6 a. Herauswachsen von Kristallen aus kugelförmigen Anteilen von MoO_3 -Sublimaten bei mäßiger elektronischer Belastung. 6000 x

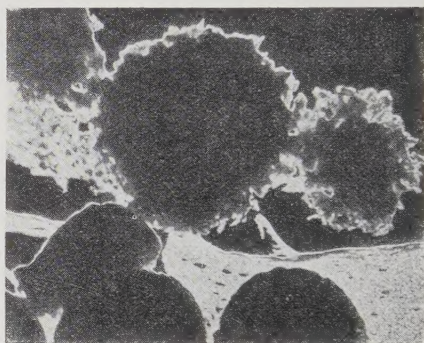


Abb. 6 b. wie Abb. 6 a, Dunkelfeldaufnahme. 6000 x



Abb. 6 c. Infolge plötzlichen intensiven Elektronenbeschusses geplatzttes kugelförmiges Sublimatteilchen 15000 x

III) versucht werden, auch dafür eine befriedigende Erklärung zu geben.

Im Rahmen dieser Beobachtungen verdienen auch noch die „sekundären“ Sublimate Beachtung, die sich auf den Folien bzw. an kälteren Präparatstellen niedergeschlagen haben. Abb. 7a zeigt den gleichen Bildausschnitt wie die Abb. 5a, b, c und ist das zu Abb. 5b gehörige Dunkel-

feldbild. MoO_3 (durch Elektronenbeugung identifiziert) hat sich vornehmlich auf der Folie, zum Teil aber auch an schon weitgehend abgebauten Kristallen bzw. auf deren Kohlehüllen (im Bilde rechts unten) niedergeschlagen. Die Größe dieser Kristalle liegt zwischen 10^{-2} und $10^{-1} \mu$.

Über das Wachstum des auf die Folie niedergeschlagenen sekundären Sublimates gibt die Abb. 7b Aufschluß. Im Bilde unten rechts ist der Rand der Objektträgerblende zu sehen, links ein kugeliges Teilchen, dazwischen liegen in regem Wachstum befindliche Sublimatkriställchen. Die Stoffzufuhr erfolgt über die Gasphase aus der stark bestrahlten Mitte des Präparates; die Wirkungen der Bestrahlung sind dort (oberer Bildrand) deutlich zu sehen.

MoO_3 , welches sich an außerhalb der direkten Bestrahlung ausgesetzten Folienstellen absetzte, weist auffallende Eigentümlichkeiten in seiner Teilchengrößenverteilung auf (Abb. 7c). Man kann annehmen, daß von der aufgeheizten Objektstelle in Richtung zum Blendenrand ein kontinuierliches Temperaturgefälle besteht. Daraus ergibt sich, daß auch die Teilchengröße der Ablagerungen gegen den Blendenrand hin abnehmen wird. Wie die Abbildung zeigt, trifft dies auch zu, nur erfolgt der Übergang der Teilchengrößen in der Ablagerungszone in Richtung zu den feinsten Teilchen nicht kontinuierlich, sondern sprunghaft entlang einer im Bilde deutlich erkennbaren Grenze. Außerdem fehlen zwischen der Körnung mit dem mittleren Teilchendurchmesser um etwa $10^{-1} \mu$ und dem um mindestens ein bis zwei Größenordnungen feinteiligeren Sublimat (linke Bildhälfte) jegliche Übergänge in der Korngröße. In der Bildmitte ist noch ein großes Sublimatteilchen des ursprünglichen Präparates erhalten (da es ja außerhalb des Strahles lag); der im Bilde links liegende Folienteil enthält kein MoO_3 aufgedampft (Abschattungswirkung). Links unten ist ein Teil der Objektträgerblende abgebildet. Das Temperaturgefälle verläuft in der Abbildung von rechts oben nach links unten.

Die Ursachen des Phänomens eines solchen sprunghaften Größenüberganges von in kolloiden Dimensionen liegenden Teilchen und auch der Ausbildung so scharfer Grenzen zwischen den Kornklassen sind nicht bekannt. Wohl aber liegen ähnliche Beobachtungen auch schon an anderen Objekten vor. So stellte F. Grasenick (11) diese Erscheinungen bei Gold-Aufdampf-

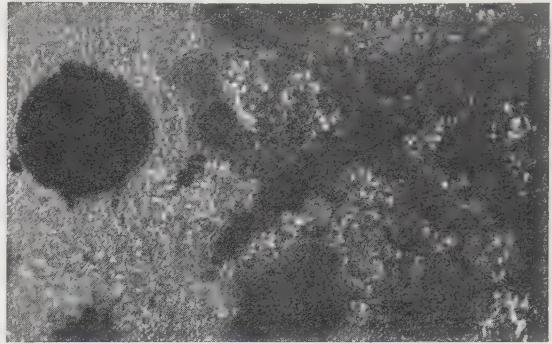


Abb. 7 a. Im Übermikroskop entstandenes sekundäres Sublimat (Dunkelfeldaufnahme zu Abb. 5 b) 6000 x

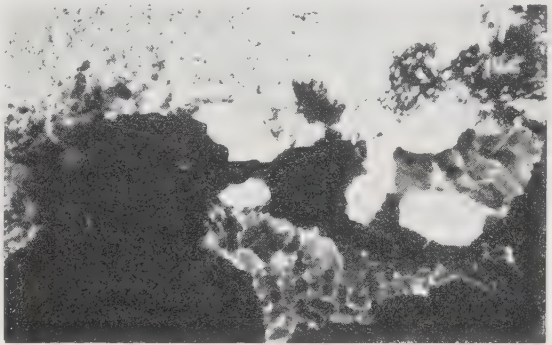


Abb. 7 b. Sprunghafter Teilchengrößenübergang in sekundären Sublimatablagerungen. 6000 x.

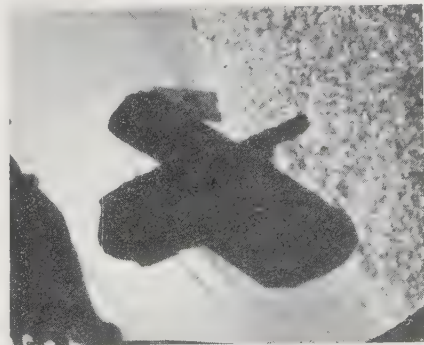


Abb. 7 c. Wachsendes sekundäres MoO_3 -Sublimat 6000 x

schichten*) fest, und der Verfasser (12) konnte an Ag-Solen (durch Lichtbogenzerstäubung hergestellt) dasselbe beobachten. — Aus diesen Befunden ersieht man, daß

*) Die Goldaufdampfschichten wurden außerhalb des Übermikroskops unter Kühlung des Objektträgers (SiO_2 -Häutchen) im Hochvakuum hergestellt. Die Möglichkeit einer nachträglichen Rekristallisation im Übermikroskop kann durch Stabilisieren ausgeschaltet werden; derartige Untersuchungen laufen zur Zeit an der TH Graz.

in der Aufeinanderfolge von Teilchengrößen bei kleinen Dimensionen Diskontinuitäten auftreten können, und daß unter gewissen Voraussetzungen auch die Tendenz zur räumlichen Differenzierung der verschiedenen Kornklassen besteht.

Schließlich sei noch ein Phänomen beschrieben, das schon bei Anwendung sehr geringer Strahlstromstärken beobachtbar ist. Es ist das die Ausbildung charakteristischer Figuren auf den Abbildungen der Kriställchen, die nicht auf Unterschiede in der Massendicke zurückzuführen sind, sondern ihre Ursache in einer stärkeren Streuung der eingestrahlten Elektronen haben. Die Lage dieser Figuren ist abhängig von der Einfallrichtung des Elektronenstrahles. Man bezeichnet derartige Störungen der Abbildung allgemein als Gitterreflexe (entstanden durch Braggsche Elektronenbeugung). Die theoretischen Deutungen dieser Erscheinung sind noch nicht ganz übereinstimmend. Wir zeigen hier, ohne näher auf die physikalische Problematik über die Ursachen dieser Gitterreflexe eingehen zu können, zwei Aufnahmen einer Objektstelle, die bei verschiedenen Strahleinfallrichtungen aufgenommen wurden. Die Aufлагestellen kleiner Kriställchen sind hier Zentren mechanischer Verspannungen und bilden immer — unabhängig von der Einfallrichtung des Elektronenstrahles, die den Verlauf der Reflexe bestimmt — die Pole dieser Gitterreflexe (Abb. 8a, b).

III. Über den Aufbau und die Entstehung der kugelförmigen Sublimatanteile. — Ein Vorschlag zur Deutung der Kinetik des Sublimationsvorganges

Wie im ersten Abschnitt gezeigt wurde, enthalten MoO_3 -Sublimatanteile, die aus MoO_3 oder aus Mo-Metall durch Erhitzen an der Luft gewonnen wurden, unabhängig von in weiten Grenzen variierten Versuchsbedingungen neben stäbchen- und plättchenförmigen Kristallen auch noch erhebliche Anteile an kugelförmigen Gebilden (für den Fall des in der Abb. 4b gezeigten Sublimates beträgt dieser Anteil 50 Gew.-%).

Wir können nach dem Bisherigen angeben, daß es sich bei diesen MoO_3 -Kugeln mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit um verhältnismäßig lose Agglomerate feinsten Kriställchen handelt. Diese Folgerung ergibt sich übereinstimmend sowohl aus den Sublimationsversuchen (Abschnitt I), wie insbesondere auch aus dem Verhalten der Ku-

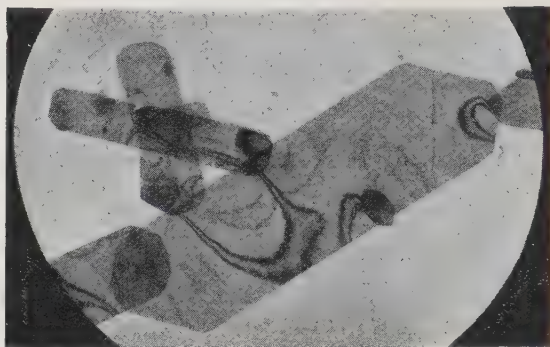


Abb. 8a. Durch mechanische Verspannung bewirkte Schlieren in der Abb. von MoO_3 -Einkristallen. 8000 x

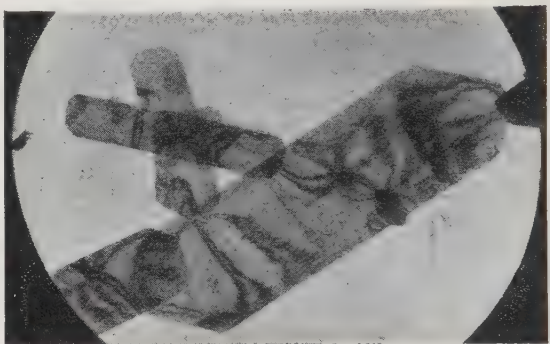


Abb. 8b. wie Abb. 8a, bei geänderter Einfallrichtung des Elektronenstrahles. 8000 x

geln im Übermikroskop bei elektronischer Belastung (Abschnitt II).

Um einen unmittelbaren Einblick in den Aufbau der kugelförmigen Sublimatanteile zu gewinnen, wurde ein Präparationsverfahren herangezogen, wie es von H. König (14) und kürzlich von F. Grasenick und R. Haefel (15) ausführlich beschrieben wurde. — Es ist auf verschiedenen Wegen möglich, die Oberfläche von übermikroskopischen Präparaten mit einer strukturlosen, sehr widerstandsfähigen Kohlenstoffhülle zu versehen und unter dieser Hülle das Präparat herauszulösen. Man kann diese Hülle, die die Oberfläche des Präparates getreu wiedergibt, zur Abbildung bringen. In unserem speziellen Fall kommt es nicht so sehr darauf an, eine Oberflächenabbildung des kugelförmigen Teilchens zu erhalten, als vielmehr darauf, aus der Kohlenstoffhülle nur so viel an Substanz herauszulösen, daß der noch verbleibende ungelöste Rückstand von einer Beschaffenheit ist, die Aussagen über den Aufbau dieser Kugeln zu geben vermag. Die Kohlenstoffhülle dient dabei sowohl als Markierung für das ursprüngliche

vorhandene Teilchen, als auch zur Fixierung des Präparates, um ein Wegschwemmen während des Lösungsvorganges zu verhindern. Als Lösungsmittel für das MoO_3 diente verdünntes NH_3 .

Die Abb. 9 zeigt das Ergebnis eines dieser Versuche. Die Kohlenstoffhülle gibt die Form und Größe des ursprünglichen Teilchens wieder. Es ist die Hülle etwas deformiert und nach unten hin aufgerissen. In Fällen, in denen die zu lösende Substanz nicht als kompaktes Stück vorliegt, sondern wie hier als Agglomerat feinsten Teilchen, ist die Beanspruchung der Hülle durch den Lösungsmitteldruck im Inneren außerordentlich groß, da nicht eine langsame Abtragung der Substanz von der Oberfläche her stattfindet, sondern das Lösungsmittel sofort auch im Innern des Agglomerates wirksam wird. Dadurch wird die Hülle zum Platzen gebracht, und die „Bausteine“ der Kugeln werden zum größ-

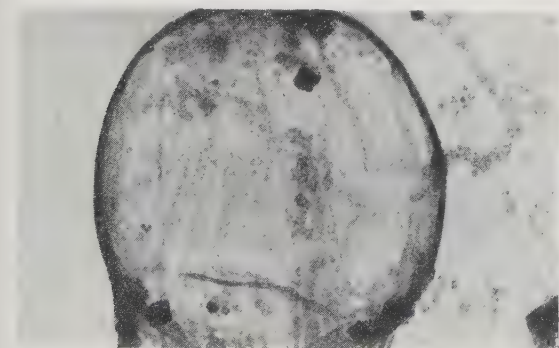


Abb. 9. C-Hülle eines kugeligen Sublimatteilchens, Substanz mit NH_3 teilweise herausgelöst. Freilegung der „Kugelbausteine“. 20000 x

ten Teil aus der Hülle herausgeschwemmt. So sind Reste der die Kugel aufbauenden Substanz zum Teil noch in der Hülle, zum Teil auch außerhalb derselben auf der Trägerfolie zu finden. Von der plättchenförmigen Fraktion unterscheiden sich diese Kugelbausteine einmal durch ihre Kleinheit und darüber hinaus dadurch, daß sie nach allen drei Dimensionen etwa gleich ausgebildet sind und keine bevorzugte Wachstumsrichtung aufweisen. Über die Gestalt dieser Teilchen sind genauere Angaben noch nicht möglich. Wir wollen sie als etwa würfelförmig bezeichnen, weil dies dem optischen Eindruck am besten gerecht wird. Diese Bausteinchen unterscheiden sich untereinander in ihrer Größe nahezu nicht. Die Erstreckung nach einer Dimension be-

trägt etwa $0,02 \mu$. Bei den im Bilde noch vorhandenen größeren Teilchen handelt es sich, wie man unschwer erkennen kann, noch um Zusammenlagerungen.

Betrachtet man zum Vergleich ein plättchenförmiges Teilchen (Abb. 10), das in der völlig gleichen Weise dem Angriff des Lö-

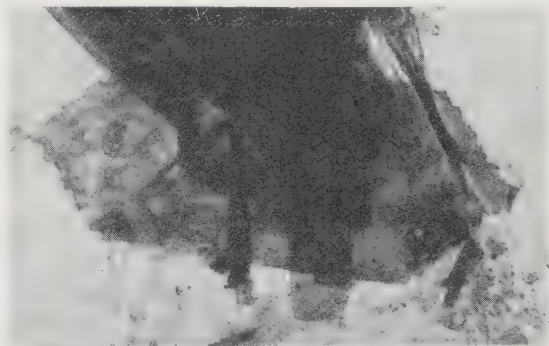


Abb. 10. Plättchen aus demselben Präparat wie in Abb. 8. Geringerer Lösungsmittelangriff an Einkristallen. 20000 x

sungsmittels ausgesetzt war, so sieht man, daß die auftretenden Veränderungen hier charakteristisch andere sind als bei den Kugeln. Beim kompakten Kristall erfolgt der Angriff ungleich langsamer und nur von der Oberfläche her (über dem Plättchen befindet sich noch eine größere, nicht mehr durchstrahlbare Substanzanhäufung, auch Bruchstücke einer gerissenen Kohlehülle sind zu sehen; besonders im unteren Bildteil sind zahlreiche Kugelbausteine angeschwemmt).

Weitere Versuche hatten zum Ziel, unter Verzicht auf die Anwendung eines so starken Lösungsmittels wie NH_3 eine Zerteilung der Aggregate zu erreichen. Es wurde — um auch die Möglichkeit einer Veränderung der Präparate bei der Herstellung der Kohlenstoffhülle auszuschließen — die Zerteilbarkeit der in keiner Weise präparativ vorbehandelten Kugeln in Wasser untersucht. Die Löslichkeit von MoO_3 in Wasser ist gering ($2 \times 10^{-3} \text{ g/100 ml}$).

Bei der Durchführung dieser Experimente zeigte sich, daß eine Dispergierung der Aggregate in Wasser nur dann möglich ist, wenn ein frisch hergestelltes Sublimat zur Verfügung steht. Je nach den Alterungsbedingungen verlieren die Kugeln nach einem Zeitraum von einigen Stunden bis zu mehreren Wochen die Fähigkeit, in Wasser zu zerfallen, und es bedarf der Anwendung von Ultraschall, um eine Zerteilung zu

erzwingen. Noch später — etwa nach Ablauf von einigen Monaten — ist auch der Weg der „Zerschallung“ nicht mehr gangbar. Selbst bei Anwendung hoher Schallenergien behalten die Kugeln ihre äußere Form. Diese im Verlaufe der Alterung auftretende Verfestigung ist aber nicht die Folge einer das ganze Aggregat erfassenden Rekristallisation. Die in Abb. 9 gezeigte Kohlehülle stammt von einem monatelang gealterten MoO_3 -Sublimat. Mit Hilfe des Lösungsmittels war die Zerlegung in die Bausteine in sehr kurzer Zeit durchzuführen. Offenbar tritt während der Alterung kein Kornwachstum, sondern nur eine Stabilisierung der Aggregate ein.

Über das Ergebnis des Zerteilungsversuches in Wasser gibt die Abb. 11 Aufschluß. Die Präparation erfolgte durch unmittelbares Aufrauchen von Sublimat auf eine mit einem Kollodiumhäutchen (im Elektronenstrahl „gehärtet“) versehene Objektträgerblende. Danach wurde auf die

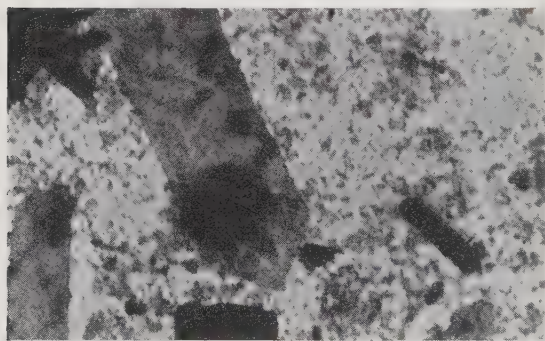


Abb. 11. Dispergierung der Bausteine nicht gealterter Sublimatkugeln in Wasser. 15000 x

Blende mit einer Kapillare ein kleines Wassertropfenchen aufgesetzt und unmittelbar darauf mit einem Stück Filtrierpapier abgesaugt. Nach dieser Behandlung weisen die Plättchen im Sublimat keinerlei Veränderungen auf, die kugeligen Anteile (deren Anwesenheit vor der Behandlung mit Wasser im Lichtmikroskop festgestellt wurde) sind verschwunden, und an ihrer Stelle finden wir unzählige kleinste Kriställchen, an denen sich keine bevorzugte Wachstumsrichtung feststellen läßt. — Dieses Experiment erklärt auch das Fehlen der Kugeln in dem MoO_3 der Climax-Molybdenum-Company.

Eine Beobachtung, die vom präparativen Standpunkt sehr von Interesse ist, sei noch mitgeteilt: Es hat sich gezeigt, daß bei Sublimaten, die unmittelbar nach ihrer Entstehung mit Wasser versetzt werden, um die

Kugelbausteine nachzuweisen, verschiedene Ergebnisse erhalten werden können. Sie weichen von dem gezeigten Bild dann ab, wenn das Präparat längere Zeit mit dem Wasser in Berührung bleibt. Wenn beispielsweise ein Präparat mit einem Tropfen Wasser versetzt und in einem Schälchen mit Silikagel zum Trocknen eingestellt wird (Trocknungsdauer etwa 10 Min.), so findet während der Trocknung eine Umkristallisation der Kugelbausteine statt, derart, daß unter Verbrauch der kleinen Teilchen größere Plättchen wachsen, die zum Teil Zwillingsbildungen aufweisen. Ein tieferes Eingehen auf diese Beobachtungen ist hier aus Raumgründen nicht möglich. Es soll zu einem späteren Zeitpunkt gesondert darüber berichtet werden.

Der Aufbau der kugeligen Sublimatanteile aus sehr kleinen, nicht miteinander verwachsenen, sondern lose zusammengeagerten Kriställchen ist somit durch eine Reihe indirekter und direkter Verfahren nachgewiesen. Es bleibt noch die Frage zu beantworten, weshalb es bei den MoO_3 -Sublimaten zur gleichzeitigen Entstehung eines der äußeren Form nach so außerordentlich heterogenen Materials kommt.

Dazu sei zunächst das Verteilungsverhältnis der Kornklassen diskutiert. Das in der Abb. 4b gezeigte Sublimat ist von einer Kornzusammensetzung, wie sie dem in den technischen Verfahren hergestellten MoO_3 entspricht. Wir wollen es der folgenden Betrachtung zugrunde legen. — Denkt man sich die kugeligen Sublimatanteile aufgeteilt in die Bausteine, so daß ausschließlich kristallographische Individuen miteinander verglichen werden, dann ergibt sich das Verhältnis der Häufigkeit der Plättchen oder Stäbchen (unabhängig von ihrer Größe) zur Häufigkeit der Baustein-Kriställchen der kugeligen Aggregate mit einem Wert von $1:10^4$ bis $1:10^5$.

Es ist also die überwiegende Zahl der primären Sublimatteilchen völlig gleichartig und wird durch die sublichtmikroskopisch kleinen Kugelbausteine repräsentiert. Aus dem Zahlenverhältnis geht hervor, daß diejenigen Teilchen, die nach einer (Stäbchen) oder zwei Dimensionen (Plättchen) stärker ausgebildet sind als nach den beiden anderen oder der dritten, nur ausnahmsweise auftreten. Statistisch ist daher die Bildung der Kugelbausteine (und damit auch die Bildung der Kugeln) besonders begünstigt, und das Auftreten von Stäbchen oder Plättchen ergibt sich nur aus der statistischen Streuung.

Über den Mechanismus einer derartigen Teilchenbildung sind uns weder für diesen besonderen Fall noch für andere analoge Fälle Erklärungen oder Theorien bekannt. Gestützt auf das vorliegende Beobach-

tungsmaterial und die bisherigen Folgerungen soll abschließend eine Deutung dieses Vorganges zur Diskussion gestellt werden.

Nach G. F. Hüttig (16) entspricht eine Abscheidung eines festen Stoffes aus der Gasphase bei Anwesenheit eines Fremdgases dem allgemeinen Reaktionstypus:



Für die Bildung und Ausbildung von Teilchen aus der Gasphase sind auf alle Fälle zwei Parameter bestimmend: Die Keimbildungsgeschwindigkeit und die Wachstumsgeschwindigkeit. Auf die Kinetik der Keimbildung soll hier nicht näher eingegangen werden. Wir unterstellen, daß die entstehenden Keime untereinander gleichartig sind. Das Wachstum des einzelnen Keimes erfolgt dann so, daß aus der Gasphase zunächst Moleküle adsorbiert und dann ins Gitter eingebaut werden (17). Mit zunehmender Größe des aus dem Keim gewachsenen Kriställchens nehmen dessen Oberflächenenergie und damit auch die Wachstumsgeschwindigkeit immer mehr ab, bis schließlich das Wachstum zum Stillstand kommt. Im vorliegenden Fall geschieht die Abscheidung aber nicht aus einer reinen MoO_3 -Atmosphäre, sondern aus einer mit Luft verdünnten. Es werden also an den Keim nicht nur MoO_3 -Moleküle, sondern auch Luftbestandteile adsorbiert, welche letztere nicht ins Gitter einbaubar sind, sondern einen wachstumshemmenden Ballast — eine Verunreinigung der Oberfläche mit größerer mittlerer Verweilzeit als das MoO_3 darstellen. Es wird also gleichsam ein Film von Fremdgas über den Keim gelegt, den die arteigenen Moleküle vor ihrem Einbau ins Gitter durchdringen müssen. Es ist naturgemäß zu erwarten, daß unter solchen Bedingungen das Wachstum eher zum Stillstand kommt. Wohl aber ist folgendes möglich: aus den adsorbierten arteigenen Molekülen, die ja an der Oberfläche nicht ortsfest gebunden, sondern beweglich sind, bildet sich ein neuer Keim, der aber an die Oberfläche des Mutterkriställchens adsorbiert ist. Auch dieser kann nur bis zu seiner kritischen Grenze weiterwachsen. Auf diese Weise kann sich ein Haufwerk von Kriställchen bilden, das mit ursprünglich adsorbierten Anteilen stark aneinander haftet. Die natürliche, energetisch günstigste Form solcher Haufwerke ist die einer Kugel. Eine andere denkbare Möglichkeit ist die, daß solche sehr kleine,

aktive Kriställchen, deren weiteres Wachstum durch adsorbierte Fremdgasschichten gehemmt ist, zu kugeligen Aggregaten koagulieren. Uns scheint die erstere Annahme eher zutreffend; dies möge durch zwei weitere Abbildungen begründet werden, die einer Arbeit von L. Delisle (18) entnommen sind. Die Abb. 12a, b zeigen Schliffe von Carbonyl-Eisenpulvern. Aus der Betrachtung — besonders der Abb. 12b — gewinnt man den Eindruck, gewachsene Aggregate vor sich zu haben. Es ist vor allem die Ordnung im Teilchenaufbau, die gegen die Entstehung durch Koagulation spricht.

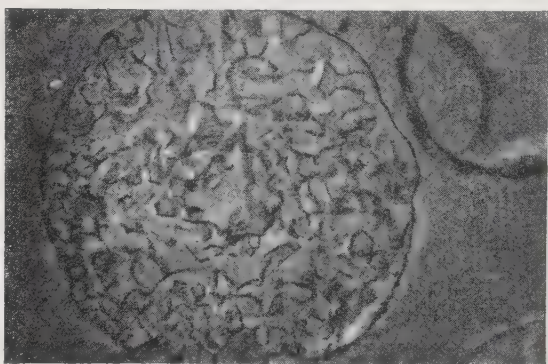


Abb. 12a. Anschliff von Carbonyleisenpulver (L. Delisle, 1949) 10000 x

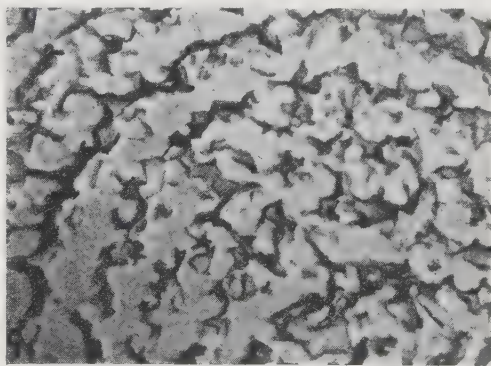


Abb. 12b. Der feinere Aufbau der Schalenstruktur von Carbonyl-Eisenpulvern (Schliffbild, L. Delisle, 1949) 15000 x

Bezieht man diese Vorstellung über die Bildung der Teilchen auch auf die plättchenförmigen oder stäbchenförmigen Sublimatanteile, so ergibt sich: Für die Ausbildung größerer kristallisierter Teilchen liegen günstige Bildungsverhältnisse dann vor, wenn beispielsweise der nicht sehr wahrscheinliche Fall einer zufälligen Wachs-

tumsstörung nach irgend einer Richtung eintritt. Nehmen wir an, ein Keim würde, bedingt durch örtliche Verschiedenheiten der Konzentrationsverhältnisse in der Gasphase, nach einer Richtung des Raumes weniger schnell wachsen als nach den beiden anderen, es bilde sich also ein sehr kleines Plättchen. Von da ab besteht mehr die Neigung, an den Schmalseiten Substanz anzulagern als an den Flächen, da letztere energetisch besser abgesättigt sind als die Schmalseiten. Durch eine bloße Anlagerung an die Schmalseiten aber werden diese nicht nennenswert energieärmer — es bleibt ja der Krümmungsradius der Schmalseiten (wenn wir diesen als Maß für die energetischen Verhältnisse wählen) trotz des Einbaues weiterer Moleküle derselbe. Aus der größeren Affinität der ins Gitter einbaubaren Moleküle als der adsorbierten Fremdgasmoleküle zu dem sich aufbauenden Kristall darf man wohl füglich annehmen, daß die nicht ins Gitter einbaubaren Moleküle auf die Flächen des Plättchens abgeschoben werden, von wo sie dann desorbieren können. Die Wahrscheinlichkeit des Eintretens einer solchen, zur Ausbildung eines Plättchens führenden Störung liegt, wie experimentell gezeigt werden konnte, bei 10^{-5} .

Die gemachten Annahmen über die Entstehung der Kugeln ermöglichen auch eine Erklärung des explosionsartigen Zerfalles derselben bei starker Elektronenbestrahlung: Es wird diese plötzliche Sprengung der Kugeln sehr wahrscheinlich durch das bei der Erhitzung desorbierte Gas bewirkt; bei sehr starker Bestrahlung wird im Kugellinneren mehr Gas desorbiert, als durch die Teilchenzwischenräume aus der Kugel austreten kann — die Abb. 6c vermittelt außerdem den Eindruck, als sei dem Zerfall ein Oberflächenschmelzen des kugeligen Teilchens vorangegangen.

Die in Abschnitt I einleitend gestellte Frage, unter welchen Bedingungen sich vornehmlich nur eine der beiden Fraktionen im Sublimat bilden würde, ist mit den bisherigen Erfahrungen noch nicht eindeutig beantwortbar. Unter den untersuchten Arbeitsbedingungen werden sich immer sowohl Plättchen als auch Kugeln bilden. Auch die theoretischen Überlegungen ergeben statistische Bildungswahrscheinlichkeiten für beide Sublimatformen gleichzeitig. Wählt man das nach demselben Reaktionstypus sich bildende Carbo-nyl-Eisenpulver, welches nur kugelige Teilchen enthält, als Beispiel, so müßte, um

auch beim MoO_3 nur kugelige Teilchen zu erhalten, die Kondensation aus der Gasphase bei Zimmertemperatur oder nur wenig darüber erfolgen. — Um andererseits die Kugelbildung völlig auszuschließen, müßte die Kondensation aus einer reinen MoO_3 -Atmosphäre bei Temperaturen nicht unter $T = 0,5$ (nach Tamman) geführt werden.

Zusammenfassung

Ausgehend von der Tatsache, daß bei der Abscheidung von festem MoO_3 aus der Gasphase neben plättchen- oder stäbchenförmigen Kristallen meist auch kugelige Anteile entstehen, wird zunächst geprüft, inwieweit die Ausbildung der beiden Kristallformen durch die Sublimations- bzw. Destillationsbedingungen beeinflusst ist. Es zeigte sich, daß nach technischen Verfahren hergestellte MoO_3 -Sublimat immer Plättchen oder Stäbchen und Kugeln nebeneinander enthalten, völlig unabhängig von Art und Beschaffenheit der Ausgangsmaterialien und auch unabhängig von den Arbeitsbedingungen, die wohl das Aussehen der Sublimat ganz erheblich beeinflussen, wie dies an den Abb. 2 bis 4 zu erkennen ist, nicht aber die ausschließliche oder auch nur vorzugsweise Ausbildung nur einer Sublimatform erzwingen können. An Hand dieser Befunde werden einige der bisherigen Annahmen über die Ursachen des Auftretens der beiden Sublimatformen diskutiert. Diese Annahmen können nur für Sonderfälle die Bildung der kugeligen Anteile erklären. Die Erstreckung dieses Phänomens über ein weites Beobachtungsgebiet legte jedoch die Vermutung nahe, daß das gleichzeitige Auftreten von Plättchen und Kugeln nicht von Fall zu Fall durch verschiedene Ursachen bedingt sein kann, sondern daß in allen Fällen ein gleichartiger Mechanismus wirksam sein muß.

Durch Windsichtung getrennte plättchenförmige und kugelige Sublimatanteile werden im Übermikroskop auf ihr Verhalten bei elektronischer Belastung untersucht. Während über die Veränderungen der Plättchen schon eine Reihe von Beobachtungen anderer Autoren vorlagen, fanden sich über das Verhalten der kugelförmigen Anteile keine Hinweise in der zugängigen Literatur. Es wird auch auf das im Übermikroskop gebildete sekundäre Sublimat und die Zersetzungsrückstände (MoO_2) wie auch auf das Auftreten von Gitterreflexen an dünnen MoO_3 -Plättchen kurz eingegangen.

Zur Frage des Aufbaues der kugeligen Teilchen ergeben die Beobachtungen der Veränderungen von MoO_3 -Präparaten im Elektronenstrahl mit hoher Wahrscheinlichkeit, daß die Kugeln als Agglomerate feinsten Kriställchen aufzufassen sind. Es wird auf verschiedenen Wegen der direkte Nachweis erbracht, daß die kugelförmigen Sublimatanteile tatsächlich lose aneinanderlagerungen sublichtmikroskopisch feiner Kriställchen sind.

Aus qualitativ-statistischen Überlegungen heraus wird schließlich eine theoretische Deutung der Kinetik des Sublimationsvorganges und der Teilchenbildung zur Diskussion gestellt.

Literatur

- 1) DRP. 480287 (1926), 566948 (1927); Ö. P. 116561 (1930); s. auch R. Kieffer und W. Hotop, Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe, 2. Aufl., S. 245 (Berlin 1948).
- 2) Wolf, K., Zement, Kalk, Gips 1950, Nr. 7.

- 3) Benesovsky, F. und A. Vidmajer, Österr. Chem. Z. **53**, 158 (1952).
- 4) Feiser, J., Metall und Erz **28**, 297 (1931).
- 5) Borries, B. v., Die Übermikroskopie (Aulendorf, Württ. 1949).
- 6) loc. cit. Anm. 3.
- 7) Ruska, H., Naturw. **27**, 287 (1939); O. E. Radczewski, H. O. Müller und W. Eitel, Zement **28**, 693 (1939); H. Mahl, Kolloid-Z. **96**, 7 (1941); B. v. Borries und W. Glaser, Kolloid-Z. **106**, 123 (1944); H. König, Gött. Nachr. Math. Phys. Kl. **1946**, 24; B. v. Borries, Optik **3**, 321 (1948).
- 8) Ruska, H., Naturw. **27**, 287 (1939); Siemens-Z. **20**, 228 (1940).
- 9) Beischer, D., Anorg. Chem., Fiat-Review, Dtsche Ausg., Tl. VI, S. 151 und 159 (Naturforsch. u. Medizin in Deutschland, 1939–1946); A. Gulbransen, Metal Progress **49**, 553 (1946); V. E. Cosslett, J. Appl. Phys. **18**, 884 (1947); A. K. Chaudhury, M. L. DE, Indian J. Phys. **23**, 430 (1949); J. M. Dunoyer, C. r. **229**, 205 (1949); J. Turkevich, J. Hillier, Anal. Chem. **21**, 475 (1949); O. Glemser und G. Lutz, Z. anorg. allg. Chem. **263**, 2 (1950); Kolloid-Z. **119**, 99

- (1950); R. Bernard und E. Pernoux, Ref. in Physik. Verh. **1951**, Nr. 4 (Beilage zu Physik. Blätter **1951**, Nr. 4, Mitt. d. Dtsch. Ges. f. Elektronen-Mikroskopie, 3. Jahrestagung, Hamburg 1951).
- 10) Glemser, O. und G. Lutz, Kolloid-Z. **119**, 101, Abb. 8 (1950).
- 11) Grasenick, F., unveröff. Unters. in Berlin-Siemensstadt 1951.
- 12) Vidmajer, A., unveröffentlicht (Graz 1952).
- 13) Kausche, G. A., Biol. Zentralbl. **60**, 179 (1940); H. Boersch, Ann. Phys. **26**, 631 (1936); B. v. Borries, und E. Ruska, Erg. exakt. Naturw. **19**, 237 (1940); H. Seemann, Naturw. **31**, 415 (1943); Kolloid-Z. **107**, 190 (1944).
- 14) König, H., Naturw. **35**, 261 (1948); H. König und G. Helwig, Z. Physik **129**, 491 (1951).
- 15) Grasenick, F. und R. Haefer, Mh. Chem. **83**, 1069 (1952).
- 16) Hüttig, G. F., Handb. d. Katalyse, Bd. VI, S. 438ff. (Wien 1943).
- 17) Volmer, M. Kinetik der Phasenbildung (Dresden-Leipzig 1939).
- 18) Delisle, L., Mikroskopie **4**, 5 (1949).

Aus dem Eduard-Zintl-Institut der Techn. Hochschule Darmstadt

Kleinwinkelstreuung an Tonmineralien

Von U. Hofmann und Th. Nemetschek

Mit 16 Abbildungen

(Eingegangen am 31. Januar 1953)

Seit den Arbeiten von Kratky (1) hat die Röntgenuntersuchung vieler Objekte eine diffuse Kleinwinkelstreuung erkennen lassen, die über die mittleren Abstände der streuenden Partikel Auskunft gibt. Darüber hinaus wurden in einigen Fällen ausgeprägte Interferenzen gefunden, die großen Perioden im Kristallgitter entsprechen. Es erschien darum von Interesse, diese Methode auch zur Untersuchung einiger Tonmineralien anzuwenden, bei denen genügend geringe Dimensionen der Partikel (Dicke der Kristallplättchen oder Kristallfasern) zu erwarten waren oder als Folge der innerkristallinen Quellung die Existenz großer Gitterperioden denkbar war.

Die von uns benutzte Röntgenkammer besaß Spaltblenden von 0,4 mm Weite. Der Abstand Präparat Film betrug meist 100 mm. Der Primärstrahl wurde direkt vor dem Film durch ein schmales Schirmchen abgefangen. Die Röntgeninterferenzen konnten, wenn nötig, bis zu einem Bragg'schen Winkel $\theta = 13$ Minuten ohne Störung durch den Primärstrahl aufgenommen werden. Dies entspricht bei Cu K—Strahlung einem Netzebenenabstand $d = 200 \text{ \AA}$. Die verwendete Cu K—Strahlung wurde nicht gefiltert. Die Belichtungszeiten betrugen meist 24 Stunden.

Soweit es sich um pulverige Substanzen handelte, wurden diese in der üblichen Weise in Markröhrchen eingefüllt und in der Präparatthaltevorrichtung so angebracht, daß sie in die Spaltebene der Blenden zu liegen kamen. Fasern wurden durch Einspannen in die gleiche Lage gebracht.

Die Photometerkurven wurden mit einem Photometer der Firma Schmidt u. Haensch von Hand aufgenommen. Als Ordinate wurde die Schwärzung

$$S = \log \frac{J_0}{J} \text{ aufgetragen.}$$

Mineralien mit innerkristalliner Quellung

Die Mineralien Montmorillonit (2), Batavit (3), Vermikulit (4) besitzen Schichtgitter mit innerkristallinem Quellvermögen. Dies bedeutet, daß sie Wasserschichten zwischen die Silikatschichten einlagern und wieder abgeben können, wobei der Schichtabstand sich vergrößert oder verkleinert. Dies zeigt sich im Röntgenbild durch die Verlagerung einer Interferenz zwischen den d -Werten von 9,8 bis $> 20 \text{ \AA}$. Diese Interferenz gibt den Abstand der Silikatschichten an oder den Mittelwert dieses Abstandes, wenn dieser innerhalb eines Kristalles nicht überall gleich groß ist.

Würden hierbei innerhalb eines Kristalls in regelmäßiger Folge gleichzeitig verschiedene Schichtabstände vorliegen (z. B. wenn die Zahl der Wasserschichten in den Lücken zwischen den Silikatschichten in der Reihenfolge 1-2-1-2-1-2 usw. wechselte), wären Interferenzen mit größeren d -Werten zu erwarten (z. B. entsprechend dem doppel-

ten Wert des mittleren Schichtabstandes). Da die Interferenz des mittleren Schichtabstandes im lufttrockenen Zustand bei etwa 15 Å liegt, würde eine dem doppelten Wert des mittleren Schichtabstandes entsprechende Interferenz bei etwa 30 Å liegen. Dies entspräche bei Cu K_α -Strahlung einem Braggschen Winkel $\vartheta = 1,5^\circ$.

Bei der in normalen Kammern üblichen Abschirmung des Primärstrahls würde diese Interferenz in der Abschirmung verschwinden. Dagegen müßte sie bei unserer Kammer zur Beobachtung kommen, da diese ja die Röntgenstrahlung bis zu $\vartheta = 13$ Minuten zu erfassen erlaubte. Die Röntgenbilder (Abb. 1–5) zeigen aber, daß bei dem bei der Untersuchung vorliegenden Quellungszustand, der mittlerer Luftfeuchtigkeit entsprach, in keinem Falle innerhalb der Interferenz des mittleren Schichtabstandes eine ausgeprägte Interferenz mit einem größeren d -Wert zu erkennen war. Die Interferenz des mitt-

leren Schichtabstandes gab also die größte Periode, die sich senkrecht zu den Schichtebenen nachweisen ließ. Sie lag auf den Aufnahmen bei den in der Tab. 1 angegebenen Werten.

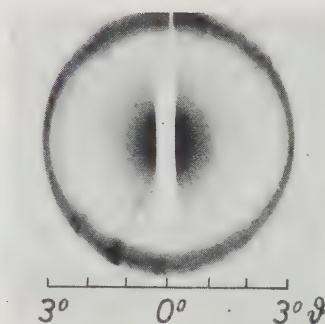


Abb. 3. Röntgeninterferenzen in der Nähe des Primärstrahls. Batavit von Kropfmühl lufttrocken (CuK-Strahlung)

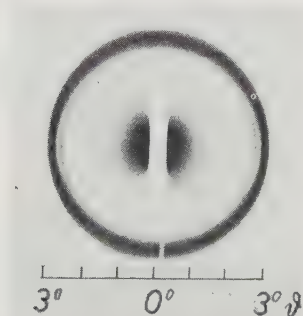


Abb. 1. Röntgeninterferenzen in der Nähe des Primärstrahls. Montmorillonit von Unterrupsroth lufttrocken (CuK-Strahlung)

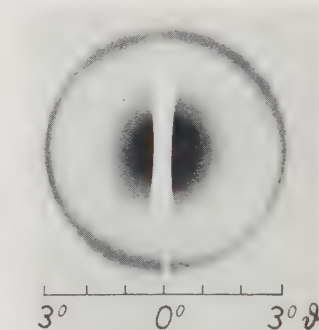


Abb. 4. Röntgeninterferenzen in der Nähe des Primärstrahls. Vermikulit von Kropfmühl lufttrocken (CuK-Strahlung)

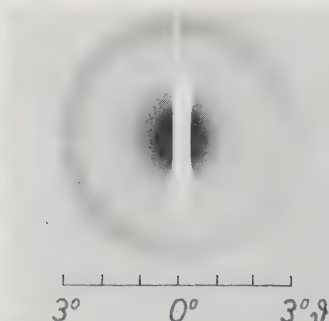


Abb. 2. Röntgeninterferenzen in der Nähe des Primärstrahls. Montmorillonit von Geisenheim lufttrocken (CuK-Strahlung)

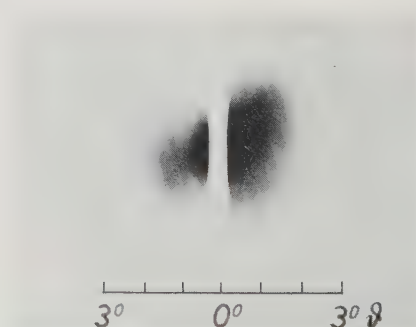


Abb. 5. Röntgeninterferenzen in der Nähe des Primärstrahls. Vermikulit von Südafrika lufttrocken (CuK-Strahlung)

Tabelle 1
Mittlerer Schichtabstand der lufttrockenen Tonmineralien

Tonmineral	Lagerstätte	Austausch- fähige Kationen	Mittlerer Schicht- abstand	Braggscher Winkel ϑ
Montmorillonit	Unterrupsroth	Ca und Mg	15 Å	2,9 ₅ °
Montmorillonit	Geisenheim	Ca	15,5 Å	2,8 ₅
Batavit	Kropfmühl	Mg	14,3 Å	3,1°
Vermikulit	Kropfmühl	Mg	14,6 Å	3,0°
Vermikulit	Südafrika	Na und Ca	11,9 Å	3,7°

Diese Interferenz des mittleren Schichtabstandes ist beim Geisenheimer Montmorillonit deutlich unschärfer als bei Montmorillonit von Unterrupsroth. Dies darf als ein Hinweis darauf gewertet werden, daß der Geisenheimer Montmorillonit eine weniger vollkommene kristalline Ausbildung besitzt. — Der verhältnismäßig geringe Schichtabstand des Vermikulits von Südafrika mit 11,9 Å rührt daher, daß dieser Vermikulit im Gegensatz zu dem Vermikulit von Kropfmühl einen beträchtlichen Gehalt an austauschfähigen Na-Ionen enthält. Reiner Na-Vermikulit gibt bei mittlerer Luftfeuchtigkeit einen Schichtabstand von 12 Å. Entsprechend dem geringen d -Wert bewirken der Strukturfaktor und die winkelabhängigen Intensitätsfaktoren, daß die Interferenz bei $\vartheta = 3,7^\circ$ sehr viel weniger intensiv ist als bei den anderen Mineralien.

In der nächsten Nähe des Primärstrahls zeigen die Aufnahmen 1—5 bei allen Mineralien eine diffuse Kleinwinkelstreuung. Diese ist aber so wenig auf-

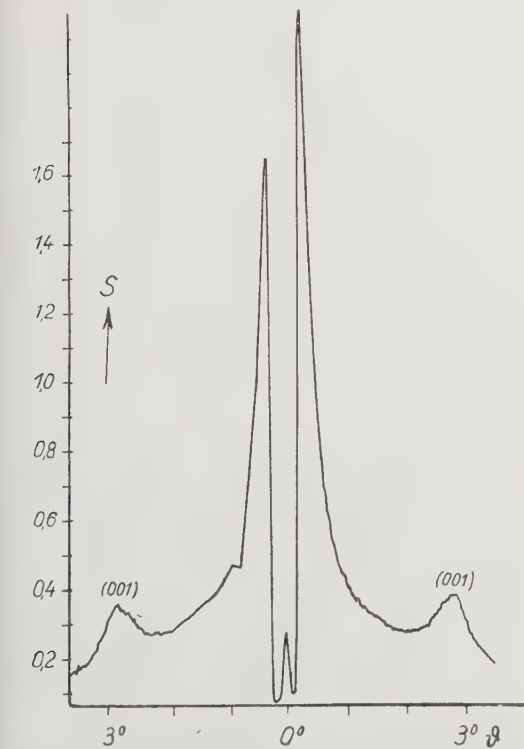


Abb. 6. Photometerkurve des Röntgenbildes von Montmorillonit von Geisenheim (längs des Äquators)

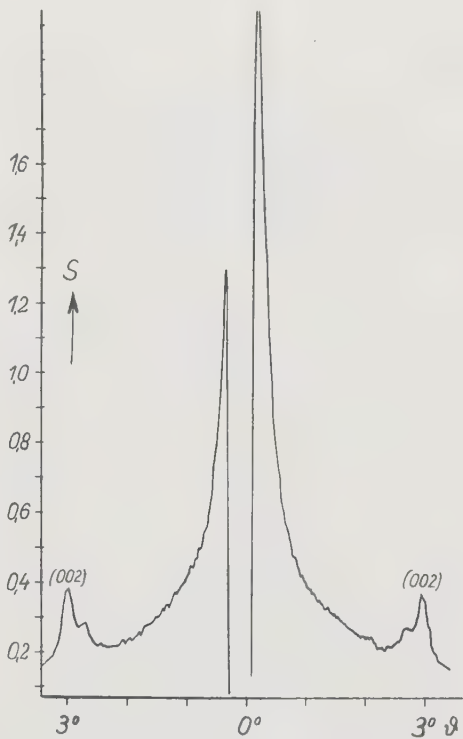


Abb. 7. Photometerkurve des Röntgenbildes von Vermikulit von Kropfmühl (längs des Äquators)

fällig, daß wir bezweifeln, ob ohne größeren experimentellen und theoretischen Aufwand zwischen den mancherlei für sie denkbaren Ursachen entschieden werden kann.

Als Beispiele für die Photometerkurven bringen die Abb. 6 und 7 die Kurven des Montmorillonits von Geisenheim und des Vermikulits von Kropfmühl.

Mineralien
mit sehr dünnen Plättchen oder Fasern

Gegenüber den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Mineralien zeigten Illit von Sárospatak und Attapulgit eine auffallend starke diffuse Kleinwinkelstreuung. Diese ist sowohl auf den Abb. 9 und 10 wie auf den Photometerkurven in Abb. 12 und 13 zu erkennen.

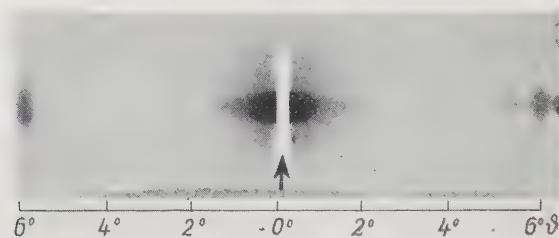


Abb. 8. Röntgeninterferenzen in der Nähe des Primärstrahls. Chrysotil-Asbest von Arizona (Faser parallel dem $\uparrow$, CuK-Strahlung)

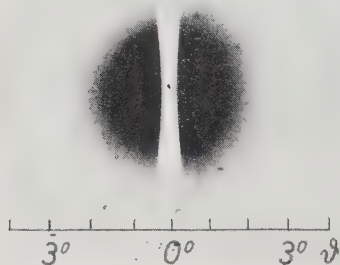


Abb. 9. Röntgeninterferenzen in der Nähe des Primärstrahls. Attapulgit aus Florida, aus Fullererde, Fa. Bensmann, Bremen, Fraktion mit Äquivalentradius $< 1 \mu$ (CuK-Strahlung)

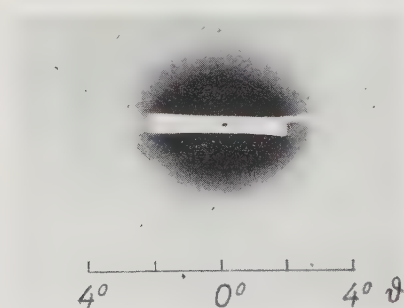


Abb. 10. Röntgeninterferenzen in der Nähe des Primärstrahls. Illit von Sárospatak, Fraktion mit Äquivalentradius $< 1 \mu$ (CuK-Strahlung)

Da das Ausgangsmaterial in beiden Fällen nicht ganz rein war, wurde hier die durch Sedimentation in destilliertem Wasser gewonnene Fraktion mit dem Äquivalentradius $< 1 \mu$ untersucht.

Wie Fankuchen und Mark (5) nachwiesen, zeigt auch Chrysotilasbest eine intensive Kleinwinkelstreuung. Diese ist dadurch besonders auffällig, daß sie auf Faseraufnahmen sich bevorzugt längs des Äquators erstreckt. Sie ist auch bei unserer Aufnahme (Abb. 8) einer Faser des Chrysotilasbestes von Arizona deutlich als dif-

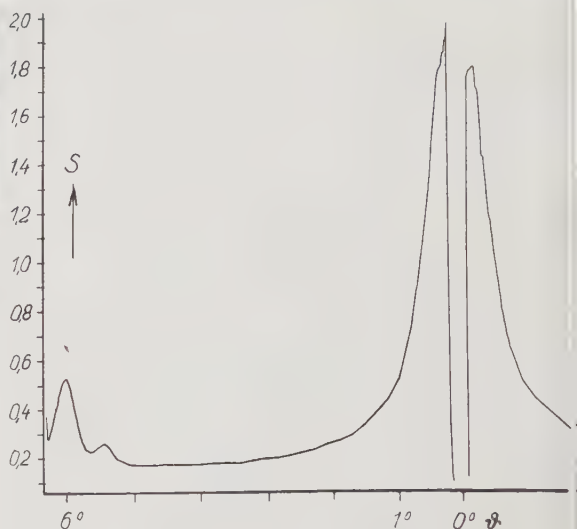


Abb. 11. Photometerkurve des Röntgenbildes der Faser des Asbestes von Arizona (längs des Äquators)

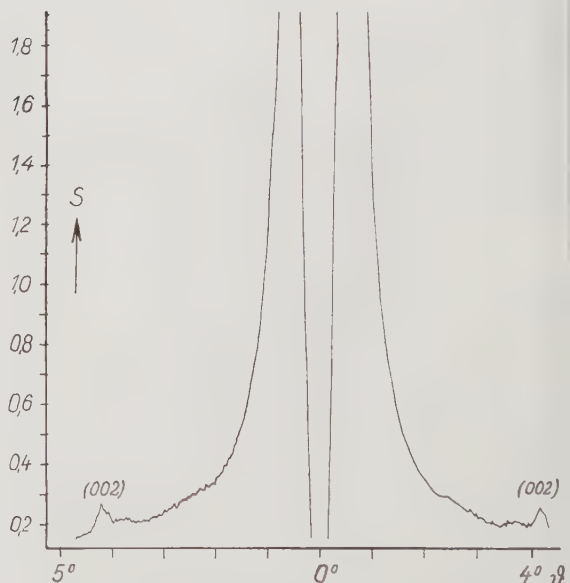


Abb. 12. Photometerkurve des Röntgenbildes von Attapulgit $< 1 \mu$ (längs des Äquators)

fuse Schwärzung senkrecht zur Faserichtung zu erkennen. Sie läßt sich im Einklang mit dem Elektronenbild (Abb. 14) dadurch erklären, daß die Faser ein Bündel aus Fibrillen darstellt, die selbst nur etwa 100 bis 200 Å dick sind (6).

Attapulgit besteht bekanntlich gleichfalls aus sehr dünnen faserähnlichen Kristallen (7) (Abb. 15). Ob es sich dabei um Fasern mit ungefähr kreisförmigem Querschnitt handelt, ist noch nicht sicher bekannt. Gelegentlich findet man auf den

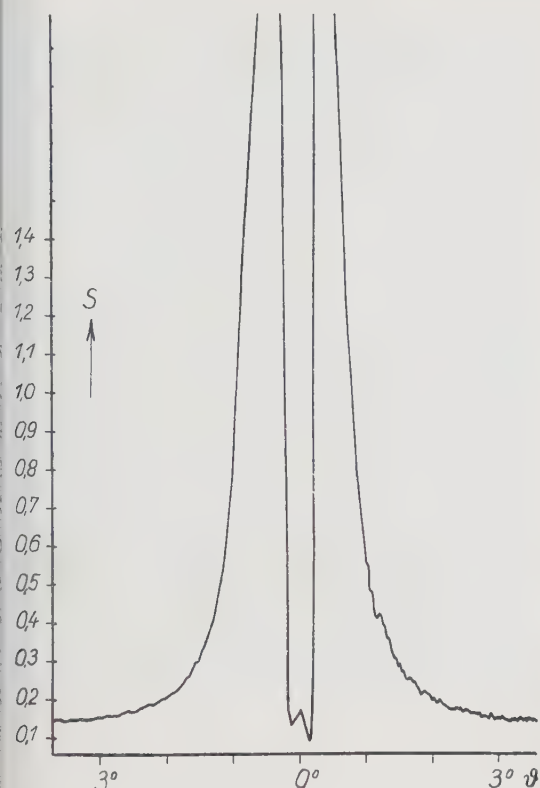


Abb. 13. Photometerkurve des Röntgenbildes von Illit von Sárospatak $< 1 \mu$ (längs des Äquators, der in Abb. 10 ausnahmsweise senkrecht verläuft)

Elektronenbildern Kristalle, die eher die Gestalt sehr dünner Leisten zu haben scheinen. Auf jeden Fall zeigt aber Abb. 15, daß der Durchmesser der Kristallfasern zwischen 50 und 300 Å liegt. Wenn auch eine quantitative Auswertung der monoton ansteigenden Kleinwinkelstreuung (Abb. 12) nur mit sehr viel Vorsicht ausgeführt werden darf (8), so ist ihr Schwärzungszug doch gut im Einklang damit, daß sie durch den mittleren Querabstand der im Röntgenpräparat dicht gepackten Kristallfasern hervorgerufen wird. Leider ist es hier infolge der Kürze der Fasern noch nicht gelungen, Faseraufnahmen zu erzielen. — Außerhalb der diffusen Kleinwinkelstreuung tritt als erste Interferenz nur die schon lang bekannte Interferenz bei $\vartheta = 4,2^\circ$ ($d = 10,5 \text{ Å}$) auf.

Die durch Elektronenbild und Kleinwinkelstreuung belegte sehr geringe Dicke der Attapulgitfasern ergibt eine große Oberfläche, die, vielleicht noch verstärkt durch die Kapillaren des Filzes aus den dichtgedrängten Fasern, eine wichtige Voraussetzung für die bekannte gute Bleich-

wirkung der vorwiegend aus Attapulgit bestehenden Fullererde aus Florida liefert.

Es liegt nahe, die Kleinwinkelstreuung des Illits von Sárospatak (Abb. 10 und 13) in entsprechender Weise auf die sehr geringe Dicke der Kristalle zurückzuführen. Das Elektronenbild Abb. 16 läßt die geringe Dicke der Kristallplättchen oder Leisten daran erkennen, daß sie sich nur sehr kontrastarm von der Kollodiumfolie des Objektträgers abheben.

Vergleicht man den Kontrast zwischen den Kristallplättchen und der Kollodiumfolie mit dem Kontrast zwischen der Kollodiumfolie und Löchern in der Folie*), so ergibt sich für die Kristallplättchen eine Massendicke in gleicher Größenordnung wie für die Kollodiumfolie. Unter Berücksichtigung der spezifischen Gewichte und der Dicke der Kollodiumfolie von wenig über 100 Å folgt für die Kristallplättchen



Abb. 14. Elektronenbild des Chrysotilasbests von Arizona
Nr. 7864/51 Siemens-Mikroskop Düsseldorf
Vergrößerung: elektronenoptisch 16300mal,
in der Abb. 32600mal

*) Diese Löcher waren auf anderen Elektronenbildern des Illits sichtbar. Sie fehlen auf dem für die Abb. 16 gewählten Ausschnitt.

eine Dicke von 100 Å und darunter. Diese geringe Dicke ist wieder mit dem Schwärzungszug der Kleinwinkelstreuung in Abb. 13 gut in Einklang.

Auf der Abb. 10 ist die Interferenz (002) des Illits bei $\theta = 4,35^\circ$ ($d = 10,09$ Å) kaum zu erkennen. Sie ist infolge des Strukturfaktors (dichte Packung der Silikatschichten übereinander) und der winkelabhängigen Intensitätsfaktoren wenig intensiv und wird schlecht sichtbar, wenn die sehr intensive Kleinwinkelstreuung nicht mit zu großer Schwärzung erhalten werden soll.

Zu einem ähnlichen Wert für die Dicke dieser Illitplättchen kommt man auf einem anderen Weg. Das experimentell ermittelte Kationenaustauschvermögen für den Illit von Sárospatak beträgt rund 0,2 mval/1 g (9). Bei den ausgeprägt dünnen Kristallplättchen des Illits von Sárospatak begeht man keinen großen Fehler, wenn man annimmt, daß die austauschfähigen Kationen zum überwiegenden Teil an die Basisflächen der Kristalle gebunden sind. Im Inneren der Kristalle beträgt der Gehalt an Alkalien im Illit von Sárospatak un-

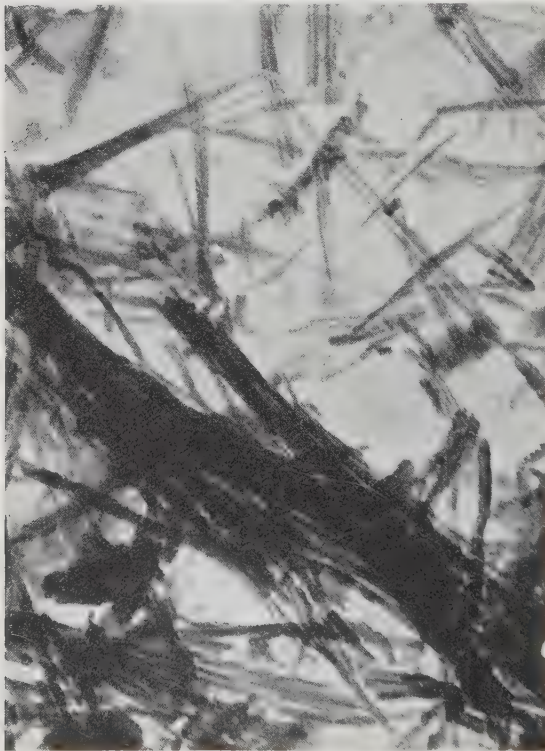


Abb. 15. Elektronenbild der Fraktion $< 1 \mu$ des Attapulgits (aus Fullererde XXF der Fa. Bensmann, Bremen) Aufnahme Nr. 302/52 Siemens-Mikroskop, Darmstadt; Vergrößerung: elektronenoptisch 21 700mal, in der Abb. 37 000mal

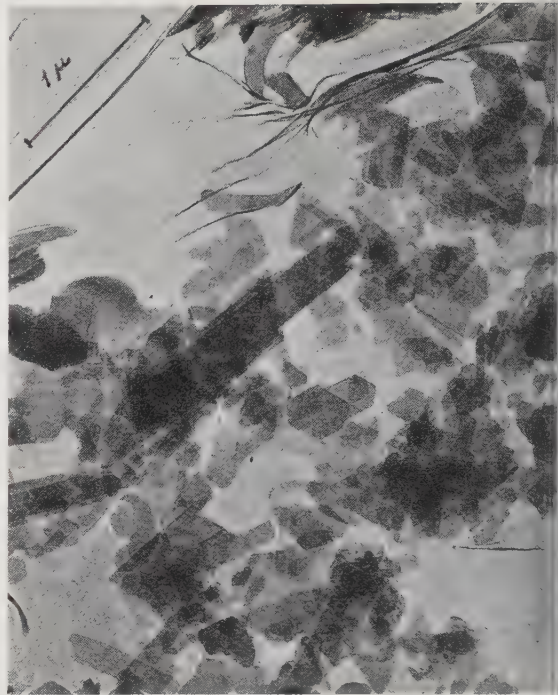


Abb. 16. Elektronenbild der Fraktion $< 1 \mu$ des Illits von Sárospatak Nr. 1567/50 Siemens-Mikroskop Düsseldorf; Vergrößerung: elektronenoptisch 14 300mal, in der Abb. 22 000mal

gefähr $\frac{2}{3}$ des Wertes beim Muskovit (9). Wenn die austauschfähigen Kationen an den in der Oberfläche liegenden Basisflächen in gleicher Häufigkeit gebunden sind wie die Kaliumionen im Inneren, so kommen auf eine 3 Elementarkörpern entsprechende Fläche von $3 \times 5,2 \times 9,0$ Å² zweiwertige austauschfähige Kationen. Daraus errechnet sich unter Verwendung des spezifischen Gewichtes des Illits von Sárospatak gleich 2,75 (9) die Dicke der Kristallplättchen zu 85 Å.

Kleinwinkelstreuung, Elektronenbild und Größe des Kationenaustauschvermögens ergeben also übereinstimmend, daß die Kristallplättchen der Fraktion kleiner als 1μ des Illits von Sárospatak nur eine Dicke in der Größenordnung von rund 100 Å besitzen.

Diese geringe Dicke bewirkt, daß die Kristallplättchen des Illits biegsam sind, wie dies die durch die Falten der Kolloidumfolie verbogenen Plättchen in Abb. 16 zeigen. Diese Biegsamkeit und die geringe Dicke sind ohne Zweifel ein wesentlicher Faktor für die guten plastischen Eigenschaften dieses Materials.

Zusammenfassung

Die Untersuchung der Kleinwinkelstreuung bis zu einem d -Wert von 200 Å ließ bei den Mineralien mit innerkristallinem Quellvermögen, Montmorillonit, Batavit und Vermikulit, im lufttrockenen Zustand keine Interferenzen mit größerem d -Wert erkennen als dem mittleren Schichtabstand von rund 15 Å. Dieser ist also die größte Periode der Schichtfolge im lufttrockenen Zustand.

Bei Chrysotilasbest und Attapulgit wurde eine intensive diffuse Kleinwinkelstreuung gefunden, deren Anstieg im Einklang war mit der geringen Dicke der Fibrillen, von 100–200 Å bzw. 50–300 Å, die das Elektronenbild erkennen ließ. Die Feinheit der Fasern des Attapulgits steht im Zusammenhang mit der guten Bleichwirkung der vorwiegend aus Attapulgit bestehenden Fullererde aus Florida.

Bei Illit von Sárospatak ergaben die diffuse Kleinwinkelstreuung, der Kontrast im Elektronenbild und der Gehalt an austauschfähigen Kationen übereinstimmend eine Dicke der Kristallplättchen in der Größenordnung von 100 Å. Diese geringe Dicke der Plättchen steht im Zusammenhang mit der guten Plastizität dieses Illits.

Herrn Prof. v. Borries, Düsseldorf, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für großzügige Förderung dieser Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1) Kratky, O., *Naturwissenschaften* **26**, 94 (1938).
- 2) Hofmann, U., K. Endell und D. Wilm, *Z. Kristallographie (A)* **86**, 340 (1933).
- 3) Weiß, Armin und U. Hofmann, *Z. Naturforschg.* **6b**, 405 (1951).
- 4) Barshad, J., *Amer. Mineralogist* **33**, 655 (1948); Walker, G. F., *Nature (London)* **163**, 727 (1949).
- 5) Fankuchen, J. und H. Mark, *J. Applied Physics* **15**, 364 (1944); Fankuchen, J. und M. Schneider, *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 500 (1944).
- 6) vgl. Noll, W. und H. Kircher, *Naturwissenschaften* **37**, 540 (1950); *N. Jahrbuch f. Mineralogie* **10**, 219 (1951).
- 7) Marshall, C. E., R. P. Humbert, B. T. Shaw und O. G. Caldwell, *Soil Sci.* **54**, 149 (1942); Endell, J., *Z. Naturforschg.* **1**, 646 (1946).
- 8) Porod, G., *Kolloid-Z.* **124**, 83 (1951); **125**, 51, 108 (1952).
- 9) Maegdefrau, E. und U. Hofmann, *Z. Kristallographie (A)* **98**, 31 (1937).

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Die Erniedrigung der Einfriertemperatur organischer Gläser durch Lösungsmittel

Von Ernst Jenckel und Rudolf Heusch

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Februar 1953)

Einleitung

Die hochmolekularen Stoffe, welche als Kunststoffe technische Verwendung finden, enthalten meistens sogenannte Weichmacher. Man weiß, daß die Weichmacher die sogenannte Einfriertemperatur (das ist die Temperatur beginnender bzw. verschwindender innerer Beweglichkeit) der glasig erstarrenden Stoffe herabsetzen. Die Mischungen aus Polymerisat und Weichmacher darf man als Lösungen auffassen. Um Erkenntnisse allgemeiner Bedeutung zu gewinnen, ist es notwendig, auch solche Lösungsmittel hinsichtlich ihrer Erniedrigung der Einfriertemperatur zu untersuchen, die keine technische Verwendung als Weichmacher haben. Im folgenden sind Messungen der Einfriertemperatur, besonders an Lösungen des Polystyrols (P. St.), aber auch des Polymethacrylsäuremethylesters (P. M. A.) und, als niedermolekulares Gegenstück, an Lösungen des Phenolphthalein durchgeführt worden. Es wird weiter versucht, aus diesen Messungen eine Theorie der Einfriertemperatur der Lösungen herzuleiten.

A. Meßergebnisse

1. Der Brechungsindex in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung

In dieser Arbeit wurde die Einfriertemperatur (E. T.) durch die Messung des Brechungsindex bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, der sich auf zwei sich bei der E. T. schneidenden Geraden ändert. Dem Wesen des Einfriervorganges entsprechend ist der Temperaturkoeffizient unterhalb der E. T. klein, oberhalb aber groß (1). Das Verfahren wurde zuerst von Wiley und Brauer (2) verwandt, ferner von Knappe und Schulz (3).

Da eine Aufführung der einzelnen Meßwerte nicht möglich ist, sei als Beispiel in Abb. 1 die Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes von Polystyrol-Trikresylphosphat-Lösungen gebracht. In dieser Darstellung ist der Brechungsindex n als Abszisse, die Temperatur t als Ordinate und der Lösungsmittelgehalt in Gew. Proz. als Parameter verwandt. Es entstehen immer zwei Geraden, deren Schnittpunkte die gesuchte Einfriertemperatur t_E darstellen. Ober-

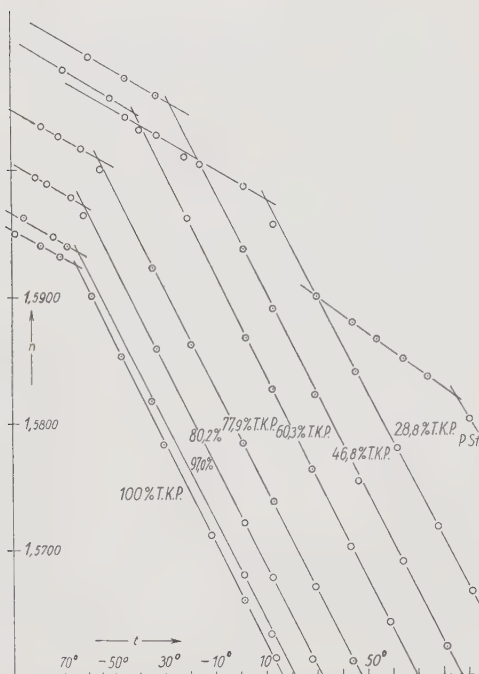


Abb. 1. Brechungsindex in Abhängigkeit von der Temperatur an Polystyrol-Trikresylphosphatlösungen. Parameter: Gewichtsprozent Trikresylphosphat

halb t_E ist die Steigung der n , t -Kurven wesentlich größer als unterhalb.

Die Meßergebnisse sind also eindeutig beschrieben, wenn man $n = n_E$ beim Schnittpunkte der n , t -Geraden, die zugehörige Temperatur t_E und die Steigung β und β der n , t -Gerade ober- bzw. unterhalb der E. T. angibt. Diese Größen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Offenbar gilt

$$n = n_E + \beta (t - t_E) \quad [1]$$

oberhalb von t_E (Schmelze)

und

$$\bar{n} = n_E + \beta (t - t_E) \quad [2]$$

unterhalb von t_E (Glas)

2. Die Änderung der Einfriertemperatur mit der Zusammensetzung der Lösung

a) Lösungen, deren Einfriertemperatur im ganzen Konzentrationsbereich bestimmt werden kann

Es soll hier sogleich zwischen solchen Systemen unterschieden werden, die über den ganzen Konzentrationsbereich einschließlich des reinen Lösungsmittels auf ihren t_E -Wert untersucht werden konnten, und solchen, bei denen das — sei es wegen Einsetzens der Kristallisation, sei es wegen der gar zu tiefen Temperatur — nicht möglich ist. Zu der ersteren Gruppe zählen die Lösungsmittel (L. M.) Salizylsäurenaphthyl-

Tabelle 1

Einfriertemperatur (t_E), Brechungsindex bei der Einfriertemperatur (n_E) und Temperaturkoeffizient des Brechungsindex in der Gleichgewichtsschmelze (β) und im Glas ($\bar{\beta}$) für verschiedene Lösungen des Polystyrols, des Polymethacrylsäuremethylesters und des Phenolphthaleins

R = „Reagenzglas“-werte, W = „Wannen“-werte,
* = Brechungsindex bei 20°

Substanzen	g_1	t_E	n_E	$\beta \cdot 10^5$	$\bar{\beta} \cdot 10^5$	
Polystyrol	0,000	85,5	1,5820	— 35	— 14	
β -Naphthylsalicylat	0,217	37,0	1,6089	— 36	— 14	
	0,419	5,0	1,6299	— 39	— 11	
	0,581	— 10,0	1,6420	— 40	— 14	
	0,718	— 19,5	1,6225	— 40	— 13	R
	0,856	— 26,5	1,6608	— 41	— 14	
	0,957	— 29,0	64	— 41	— 15	
	1,000	— 29,5	84	— 41	— 18	
Phenylsalicylat	0,187	33,0	1,5988	— 37,5	— 14,5	
	0,325	2,0	1,6086	— 39,5	— 12,5	
	0,491	— 24,5	1,6172	— 42,5	— 12	
	0,671	— 42,5	1,6225	— 42	— 14	R
	0,824	— 51,5	1,6240	— 43	— 14	
	0,935	— 55,5	43	— 44	— 14	
	1,000	— 56,0	32	— 44	— 16	
Trikresylphosphat	0,288	11,0	1,5975	— 37	— 12	
	0,468	— 27,0	1,6050	— 39	— 12	
	0,603	— 41,0	44	— 39	— 12,5	
	0,779	— 55,5	08	— 39	— 11	R
	0,892	— 61,0	1,5971	— 39	— 12	
	0,970	— 64,0	36	— 40	— 12	
	1,000	— 64,5	25	— 39,5	— 11	
Methylsalicylat	0,152	32,0	1,5932	— 37	— 15	
	0,271	— 4,0	97	— 39	— 15	
	0,400	— 26,0	1,6025	— 40,5	— 15,5	R
	0,590	— 72,0	1,6071	— 43,5	— 17	
	1,000	—	1,5368*	—	—	
Nitrobenzol	0,103	60,5	1,5876	— 36	— 13,5	W
	0,163	27,0	1,5971	— 39	— 15,5	R
	0,229	13,0	96	— 39,5	— 16	W
	0,297	— 8,5	1,6055	— 42	— 17,5	W
	0,448	— 47,5	1,6135	— 43	— 17	R
	0,925	—	—	57	—	R
	1,000	—	1,5521*	48	—	—
Toluol	0,045	63,0	1,5851	— 37	— 17	W
	0,090	48,0	68	— 38	— 18	W
	0,133	30,5	97	— 39	— 19	W
	0,145	23,5	1,5900	— 38,5	— 19	W
	0,199	— 1,5	30	— 41,5	— 19	W
	0,282	— 18,5	41	— 43	— 18	R
	1,000	—	1,4959*	— 57	—	—
Benzol	0,028	72,0	1,5834	— 38,5	— 15,5	
	0,073	54,0	60	— 37	— 16	
	0,095	42,5	65	— 40	— 17	
	0,131	25,0	98	— 41,5	— 16,5	W
	0,162	13,5	1,5915	— 42	— 17	
	0,210	— 1,0	09	— 44	— 15	
	1,000	—	1,5006*	— 67	—	

Substanzen	g_1	t_E	n_E	$\beta \cdot 10^5$	$\beta \cdot 10^5$	Substanzen	g_1	t_E	n_E	$\beta \cdot 10^5$	$\beta \cdot 10^5$
Methylen- chlorid	0,0450 0,0760 0,116 0,168 0,188 0,232 1,000	62,0 48,5 37,0 23,5 13,0 1,5 —	1,5832 1,5841 1,5852 1,5869 1,5851 1,5826 1,4240*	— 38 — 38 — 38 — 38 — 39 — 39 — 61	— 16 — 16 — 17 — 18 — 19 — 22 —	P. M. A.	0,000	84,5	1,4860	— 26	— 11
						Chloroform	0,102 0,138 0,205 0,244 0,308 0,380	68,0 57,5 51,5 43,5 32,0 21,5	1,4896 1,4920 1,4920 1,4926 1,4938 1,4956	— 22 — 27 — 34 — 31 — 33 — 37	— 12 — 13 — 14 — 17 — 18 — 14
Chloroform	0,039 0,059 0,069 0,109 0,133 0,135 0,186 0,220 0,280 1,000	73,5 65,5 64,0 47,5 40,5 39,5 24,0 20,0 8,0 —	1,5834 29 1,5837 1,5852 39 1,5854 1,5853 56 39 1,4453*	— 36 — 36 — 37 — 38 — 39 — 19,5 — 39 — 41 — 43,5 — 60	— 16 — 17 — 16 — 19 — 20 — 21 — 21 — 22 —	Benzol	0,0634 0,0675 0,135 0,139	65,0 64,0 37,5 37,0	1,4618 1,4930 1,5002 1,5010	— 30 — 30 — 33 — 33	— 10 — 11 — 18 — 16
						Toluol	0,0804 0,105 0,113 0,153	73,5 52,5 39,5 36,0	1,4902 1,4975 1,4990 1,5010	— — — —	— — — —
Tetrachlor- kohlenstoff	0,066 0,120 0,167 0,248 0,318 1,000	64,5 47,5 36,0 27,0 10,5 —	1,5833 13 13 07 1,5787 1,4600*	— 36,5 — 37,5 — 39,5 — 40,5 — 44 — 59	— 15 — 16 — 18 — 18,5 — 16 —	Nitrobenzol	0,106 0,139 0,151 0,190	49,0 48,0 38,5 30,0	1,4956 1,5045 1,5094 1,5135	— 16 — 30 — 32 — 33	— 06 — 15 — 15 — 14
						Aceton	0,0472 0,067 0,076 0,098 1,000	61,5 51,0 42,0 33,0 —	1,4796 1,4855 1,4839 1,4837 1,3587*	— 38 — 28 — 34 — 30 — 54	13 15 17 19 —
Schwefel- kohlenstoff	0,024 0,050 0,092 0,119 0,140 0,162 1,000	70,0 56,0 30,0 19,5 11,0 1,0 —	1,5888 1,5945 1,6040 92 1,6134 1,6201 1,5616*	— 35,5 — 38 — 38,5 — 39,5 — 41,5 — 42,5 80	— 16 — 16 — 19 — 18,5 — 19 — 21 —	Butylalkohol	0,0555 0,077 0,117 1,000	57,5 50,0 30,5 —	1,4837 1,4843 1,4858 1,3988*	— 34 — 33 — 30 — 41	— 17 — 18 — 18 —
						Methyl- Acetat	0,0608 0,080 0,096 0,109	53,0 43,0 33,0 26,0	1,4860 1,4870 1,4859 1,4879	— 37 — 32 — 28 — 31	16 15 18 15
Methylacetat	0,045 0,077 0,098 0,152 0,192 1,000	58,0 42,5 23,5 6,0 — 9,0 —	1,5809 07 1,5774 51 38 1,3615*	— 37 — 37 — 38,5 — 41,5 — 41,5 55	— 11 — 11 — 14 — 17,5 — 16 —	Äthyl-Acetat	0,0453 0,083 0,110	62,0 44,0 30,5	1,4850 1,4864 1,4870	— 34 — 33 — 34	16 18 15
						Propyl- Acetat	0,0717 0,097 0,110	51,0 41,0 34,5	1,4860 1,4854 1,4857	— 35 — 32 — 31	17 18 17
Äthylacetat	0,021 0,049 0,058 0,075 0,100 0,135 0,160 1,000	66,0 52,5 46,0 38,0 29,0 11,5 — 1,0 —	1,5813 1,5792 93 96 78 47 39 1,3721*	— 35,5 — 36 — 36 — 36 — 39 — 39 — 39 52	— 16 — 17 — 17,5 — 19 — 19 — 20 — 20 —	Butyl-Acetat	0,0646 0,092 0,128	52,5 39,5 23	1,4860 1,4875 1,4877	— 31 — 34 — 32	19 22 15
n-Butyl- acetat	0,036 0,066 0,096 0,117 0,146 0,160 0,197 0,252 0,313 1,000	66,0 51,0 40,5 29,0 21,5 17,5 8,0 5,0 — 34,0 —	1,5811 1,5783 80 77 72 68 42 11 1,5578 1,3939*	— 35 — 35 — 37 — 36 — 37 — 37 — 38 — 40 — 43 — 47	— 14 — 16 — 19 — 19 — 20 — 20 — 21 — 20 — 30 —	Phenol- phthalein	0,000	83,0	1,6398	— 33	— 8
						Salicin	0,219 0,401 0,6000 0,801 1,000	79,5 69,0 66,0 59,5 53,5	1,6272 1,6120 1,5961 1,5797 1,5643	— 32 — 31 — 30 — 30 — 29	8,0 8,0 7,5 9,0 8,0
Amylbutyrat	0,027 0,065 0,106 0,149 0,206 0,237 1,000	73,0 52,5 38,0 28,5 7,5 10,0 —	1,5785 71 60 37 28 50 1,4106*	— 37 — 37 — 37 — 37 — 38 — 38 — 45	— 14 — 15 — 16 — 19 — 18 — 10,5 —	β -Naphthal- salicylat	0,209 0,413 0,605	51,0 22,0 1,5	1,6483 1,6553 1,6612	— 36 — 37,5 — 39	— 9,0 — 11,5 — 13
						Trikresyl- phosphat	0,221 0,422 0,606	44,0 10,0 15,0	1,6266 1,6170 1,6091	— 35 — 37,5 — 37,5	— 9,0 — 10 — 9,5

und -phenylester (Betol bzw. Salol) und Trikresylphosphat bei den P. St.-Lösungen und Salizylsäurenaphthylester, Trikresylphosphat und Salizin*) bei den Phenolphthaleinlösungen.

In den Abb. 2 und 3 sind die gemessenen t_E dieser Lösungen gegen die Zusammensetzung in Gewichtsanteilen g_1 des Lösungsmittels wiedergegeben (vgl. auch Tab. 1).

In diesen Abbildungen tritt sofort ein kennzeichnender Unterschied auf.

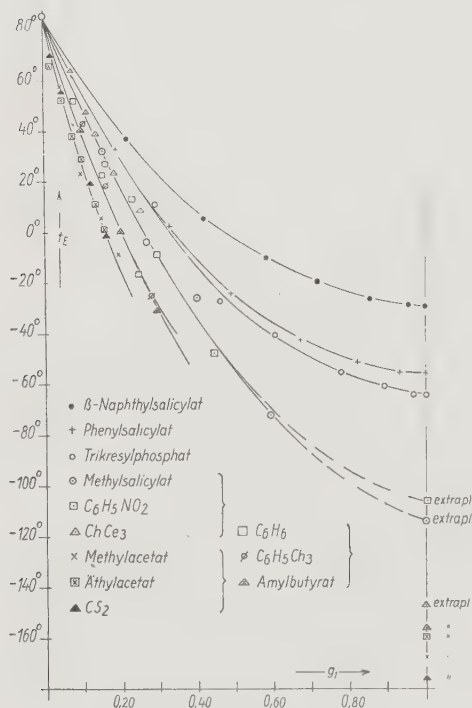


Abb. 2. Erniedrigung der Einfriertemperatur von Polystyrol durch verschiedene Lösungsmittel

Die E. T. der Polystyrollösungen liegen erheblich tiefer, als bei Additivität aus denjenigen der beiden Komponenten zu erwarten wäre; die Kurven t_E gegen g_1 stellen kräftig nach unten durchgebogene Kurven dar. Die gleiche Beobachtung beschreiben an P. St. Kargin und Malinski (4) für manche L. M., während andere fast additive E. T. ergeben sollen. Auch an Äthylzellulose und Nitrozellulose fanden Überreiter (5) und an Polyvinylchlorid Knappe und Schultz (3) die nach unten durchgebogenen Kurven. Dagegen ergeben sich die E. T. der Lösungen des Phenolphthaleins zwar auch nicht additiv aus den Kom-

*) P. St. löst sich leider weder in Salizin noch in Phenolphthalein.

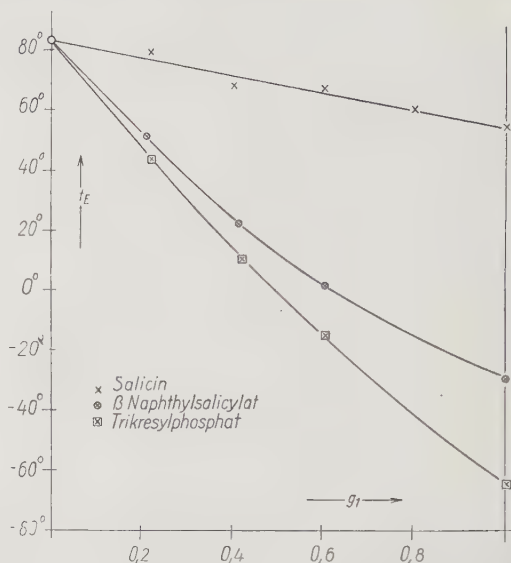


Abb. 3. Erniedrigung der Einfriertemperatur von Phenolphthalein durch verschiedene Lösungsmittel

ponenten; die entsprechenden Kurven sind jedoch viel weniger nach unten durchgebogen*). Sogar ein wenig nach oben durchgebogen verlaufen nach Tammann (6) die entsprechenden Kurven der Lösungen Salicin-Brucin und Salicin-Piperin.

Zahlenmäßig läßt sich die Abweichung der E. T. der Lösungen vom additiven Verhalten durch folgenden empirischen Ausdruck einigermaßen wiedergeben, wenn auch die Meßkurve die Symmetrie des dritten Summanden nicht ganz erreicht.

$$t_E = t_{E1} \cdot g_1 + t_{E2} \cdot g_2 + K \cdot g_1 \cdot g_2 \quad [3]$$

(t_E , t_{E1} und t_{E2} = E. T. der Lösung**) bzw. der reinen Komponente 1 bzw. 2). Strenge Additivität besteht für $K = 0$. Die Zahlenwerte für K sind in Tab. 2 angegeben. Sie wurden berechnet

1. aus der Abweichung von der Additivität bei

$$g_1 = g_2 = \frac{1}{2}; \quad t_E - \frac{1}{2}(t_{E2} + t_{E1}) = \frac{1}{4}K, \quad g = \frac{1}{2} \quad [4]$$

2. aus der anfänglichen Kurvenneigung

$$\left(\frac{dt_E}{dg_1}\right)_{g_1=0} = -(t_{E2} - t_{E1}) + K, \quad g = 0 \quad [5]$$

Beide Werte stimmen nicht genau überein, weil die gemessene Kurve die Gl. [3] nur an-

*) Zum gleichen Ergebnis kommt man, wenn man auf Additivität in $1/T_E$ oder $\log T_E$ untersucht oder gegen den Grundmolenbruch x'_1 aufträgt.

**) hier wie im folgenden beziehen sich die Größen ohne Zahlenindex auf die Mischung, die mit Index auf die reinen Komponenten 1 und 2, wobei dann mit 1 das L. M. und mit 2 das P. St., P. M. A. oder Phenolphthalein bezeichnet sei.

nähernd erfüllt. Der Darstellung Gl. [3] fügen sich ebenfalls gut die Werte von Knappe und Schultz an Polyvinylchlorid-Trikresylphosphat, weniger gut die von Überreiter an Äthyl- und Nitrozellulose mit Trikresylphosphat.

Die starke Durchbiegung in den polystyrolhaltigen Lösungen und die viel geringere in den phenolphthaleinhaltigen äußert sich in den ungefähr dreimal größeren K-Werten für die polystyrolhaltigen Lösungen.

Man könnte geneigt sein, zur Beschreibung der Abhängigkeit der Einfriertemperatur von der Zusammensetzung die folgende Formel

$$t_E = t_{E1} \cdot g_1^* + t_{E2} \cdot g_2^* \quad [6]$$

anzusetzen, worin g_1^* und g_2^* modifizierte Gewichtsanteile darstellen, in denen der Masse der einen Komponente ein größeres Gewicht beigelegt wurde. g_1^* und g_2^* sind wie folgt definiert

$$g_1^* = \frac{m_1}{m_1 + m_2(1 + \varepsilon)}; \quad g_2^* = \frac{m_2(1 + \varepsilon)}{m_1 + m_2(1 + \varepsilon)}; \quad g_1^* + g_2^* = 1 \quad [7]$$

in denen der Faktor $(1 + \varepsilon)$ die Veränderung des Gewichts bedeutet. Die Additivität mit g_1^* und g_2^* wird also hier durch eine Verzerrung der Achse der Zusammensetzung erzielt.

In der Tat werden die Beobachtungen durch Gl. [6] ebenso gut wie durch Gl. [3] wiedergegeben. Es sei jedoch von ihrer Verwendung abgesehen, da sie mathematisch schlechter zu handhaben ist. Wir wollen hier nur noch Gl. [6] durch Reihenentwicklung und Abbruch nach dem ersten Gliede in die folgende Form überführen

$$t_E = g_1 t_{E1} + g_2 t_{E2} + g_1 g_2 \cdot \varepsilon (t_{E2} - t_{E1}) \quad [8]$$

Diese Formel entspricht in ihrer Form völlig Gl. [3], wenn $K = \varepsilon (t_{E2} - t_{E1})$ gesetzt wird; sie läßt erkennen, daß in K als Faktor die Differenz $(t_{E2} - t_{E1})$ steckt (vergl. w. u. A 4).

b) *Lösungen, die sich nur in der Umgebung der einen Komponente untersuchen lassen*

Bei den meisten Lösungsmitteln ist jedoch die Untersuchung nur in polymerisat-reichen Lösungen möglich (mit Phenolphthalein wurden solche Lösungen nicht untersucht). Die entsprechenden Kurven lassen bei P. St. meist eine schwache, aber deutliche Krümmung erkennen, beim P. M. A. stellen sie Geraden dar (7). Die Fähigkeit dieser L. M., die Einfriertemperatur

herabzusetzen, läßt sich nur durch die Steigung der Kurve bei kleinen Weichmachergehalten $\left(\frac{dt_E}{d g_1}\right)_{g_1=0}$ kennzeichnen; diese Werte sind in Tab. 2 angeführt (8).

Will man aus diesen Versuchen den $K_{g=0}$ -Wert in ähnlicher Weise entnehmen, wie das im vorigen Abschnitt geschehen ist, so bleibt nichts anderes übrig, als den Wert t_{E1} des reinen Lösungsmittels aus seiner Schmelztemperatur nach der Formel (9)

$$\frac{T_E}{T_S} = 0,6 + 3 \cdot 10^{-4} \cdot M \quad [9]$$

(T_E und T_S = abs. Einfrier- bzw. Schmelztemperatur) abzuschätzen. Die so erhaltenen Werte K_0 sind in Tab. 2 aufgeführt.

Die Werte $K_{g=1/2}$ lassen sich nur für die Lösungen des P. St. in Nitrobenzol und Salizylsäuremethylester, die bis zu etwa 50 %igen Lösungen gemessen werden konnten, ermitteln (Tab. 3).

Besonders bemerkenswert ist das Verhalten des Chloroforms zum P. M. A. Es wurde untersucht in Lösungen bis fast 40 Gew. %. Jedenfalls bis 30 % ist die Abnahme der Einfriertemperatur recht gut linear. Nimmt man an, daß weiterhin die Abnahme linear sei, so gelangt man zu einer Einfriertemperatur des reinen Chloroforms von -84° . Dieser Wert erscheint bei einer Schmelztemperatur von -63° doch fast unmöglich. Nimmt man jedoch an, daß die E. T. des reinen Chloroforms nach Gl. [9] wenigstens ungefähr richtig zu -140° abgeschätzt werde, so bleibt nur übrig anzunehmen, daß im Falle der P. M. A.-Lösungen die Kurve (t_E, g) nach oben hin durchgebogen sei, was nur gelegentlich beobachtet wurde (6, 10). (Auch bei den P. St.-Lösungen mit Chloroform ist die Kurve nur sehr wenig nach unten durchgebogen). In die gleiche Richtung weisen auch die Lösungen des P. M. A. mit Nitrobenzol und Butylalkohol.

3. Der Brechungsindex der Lösungen und der daraus gewonnenen Gläser

Wir wollen weiter untersuchen, wie weit die gemessenen Brechungsindices sich in den Gemischen additiv aus den Komponenten zusammensetzen lassen. Offenbar sind aber nur die Werte im Zustande der Gleichgewichtsschmelze n und diejenigen im Zustand des eingefrorenen Glases $\bar{n}$ untereinander vergleichbar (11), was in den bisherigen Arbeiten nicht beachtet wurde (12).

Tabelle 2
Zur Erniedrigung der Einfriertemperatur durch Lösungsmittel (Weichmacher)

Substanz ₂	Substanz ₁	$\left(\frac{d t_E}{d g_1}\right)_{g_1=0}$	$t_{E2}-t_{E1}$	$K_{g=1/2}$	$K_{g=0}$	$\frac{+K}{\Delta t_E}$	k_n
Polystyrol	β -Naphthylsalicylat	- 220	115	- 126	- 105	- 0,91	0,000
	Phenylsalicylat	- 280	142	- 158	- 138	- 0,97	0,000
	Trikresylphosphat	- 280	115	- 160	- 130	- 1,13	0,003
	Methylsalicylat	- 350	189	- 182	- 161	- 0,85	0,004
	$C_6H_5NO_2$	- 340	181	- 198	- 159	- 0,88	0,006
	$C_6H_5CH_3$	- 420	247		- 173	- 0,70	0,006
	C_6H_6	- 420	185		- 235	- 1,27	- 0,030
	CH_2Cl_2	- 380	249		- 131	- 0,53	0,084
	$CHCl_3$	- 340	226		- 114	- 0,51	0,090
	CCl_4	- 280	197		(- 83)	(- 0,42)	0,072
	CS_2	- 560	259		- 301	- 1,16	0,094
	Methylacetat	- 580	250		- 330	- 1,32	- 0,060
	Äthylacetat	- 580	240		- 340	- 1,40	- 0,048
	n-Butylacetat	- 450	235		- 215	- 0,91	- 0,038
	Amylbutyrat	- 450	-		-	-	- 0,056
Polymethacrylsäure- methylester	$CHCl_3$	- 168	226		+ 58	+ 0,26	0,066
	C_6H_6	- 320	185		- 135	- 0,73	0, 20
	$C_6H_5CH_3$	(- 320)	247		(- 73)	(- 0,30)	-
	$C_6H_5NO_2$	- 290	181		- 109	- 0,60	0,013
	$CH_3-CO-CH_3$	- 525	257		- 268	- 1,04	(- 0,020)
	C_4H_9OH	- 387	247		- 140	- 0,58	-
	Methylacetat	- 530	250		- 280	- 1,12	0,013
	Äthylacetat	- 490	240		- 250	- 1,04	- 0,013
	Propylacetat	- 490	243		- 247	- 1,06	-
	Butylacetat	- 490	235		- 255	- 1,09	- 0,021
Phenolphthalein	Salicin	- 29	30	0	0	0	0,009
	β -Naphthylsalicylat	- 151	113	- 60	- 39	0,35	0,000
	Trikresylphosphat	- 176	148	- 40	- 29	0,20	- 0,012

Tabelle 3

Abweichung von der Additivität bei Brechungsindex und beim Volumen im Zustande der Gleichgewichtsschmelze und des eingefrorenen Glases für einige Polystyrol- und Phenolphthaleinlösungen

	k_n	k_v	k_n	k_v	Δk_r	Δk_n
P. St. — Naphthylsalicylat	0,000	- 0,009	0,032	- 0,053	0,044	0,032
Phenylsalicylat	0	+ 0,003	0,038	- 0,047	0,050	0,038
Trikresylphosphat	0,003	- 0,001	0,042	- 0,048	0,049	0,039
Ph. Ph. — Salicin	0,009	- 0,024	0,010	- 0,013	0,011	0,001
Naphthylsalicylat	0	- 0,001	0,018	- 0,016	0,015	0,018
Trikresylphosphat	- 0,012	- 0,011	0,000	- 0,007	0,004	- 0,012

Es wurde also in die n , t -Kurven nach Art der Abb. 4 ein Schnitt gelegt, und zwar lediglich aus Gründen der Zweckmäßigkeit bei 90° für die Werte der Gleichgewichtsschmelze und bei 0° für die des eingefrorenen Glases. Um diese Isothermen zu erhalten, waren oft geradlinige Extrapolationen nötig, die in der schematischen Abb. 4 gestrichelt angedeutet sind. Wurden nämlich leicht flüchtige L.M. verwendet, so ließen sich die Mischungen nicht auf 90° erhitzen, da dann das L.M. abdampfte. Ebenso ließen sich die Gläser nicht immer auf 0° abkühlen, da sie unterhalb der E.T. infolge der unterschiedlichen thermischen

Ausdehnung leicht vom Meßprisma absprangen, oder es lag die E.T. zu tief.

In den Abb. 5 und 6 sind für einige L.M. die Isothermen von n und $\bar{n}$ gegen die Zusammensetzung in Gewichtsanteilen g_1 wiedergegeben.

a) Der Brechungsindex oberhalb der Einfriertemperatur ($t = 90^\circ C$)

Wie zu erwarten, weichen die Brechungsindices n nach oben und nach unten mehr oder weniger von der Geraden, d. h. vom additiven Verhalten ab. Im einzelnen beobachtet man:

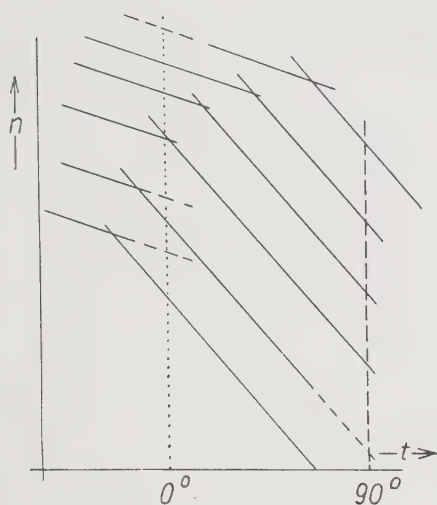


Abb. 4. Schematische Darstellung der Extrapolation des Brechungsindex für die Lösung und das Glas

1. Die Kurven weichen nach oben ab für die Lösungen aus P.St. mit CS_2 , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , aus P.M.A. mit CHCl_3 und aus Phenolphthalein mit Salizin.

2. Die Kurven geben etwa eine Gerade für die Lösungen aus P.St. mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, Salizylsäure- β -naphthylester, Salizylsäurephenylester, Salizylsäuremethyl-

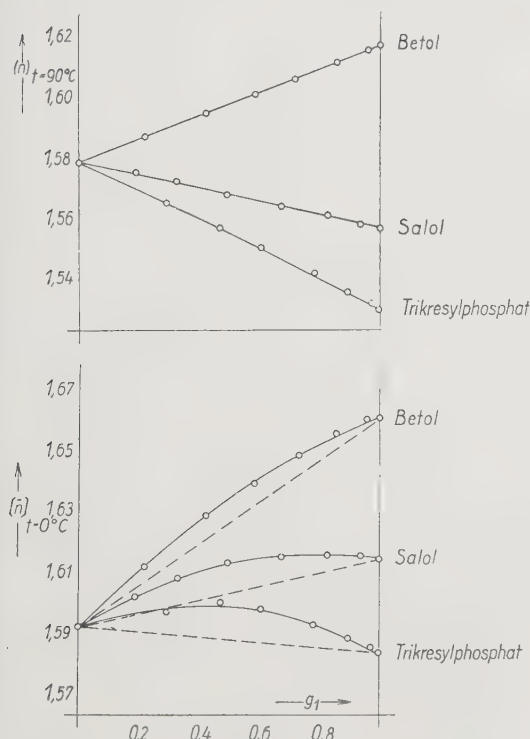


Abb. 5. Der Brechungsindex einiger Mischschmelzen und Mischgläser des Polystyrols in Abhängigkeit von der Zusammensetzung in Gewichtsanteilen

ester und Trikresylphosphat und P.M.A. mit C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, Methyl-, Äthyl- und Butylacetat; beim Phenolphthalein zeigt ebenfalls der Salizylsäurenaphthylester ein additives Verhalten des Brechungsindex.

3. Eine Abweichung nach unten zeigen die Kurven bei den Lösungen des P.St. mit Methylacetat, Äthylacetat, Amylbutyrat, Butylacetat und Benzol. Für Phenolphthalein erhält man mit Trikresylphosphat als Lösungsmittel ebenfalls eine Abweichung nach unten.

Die Abhängigkeit des Brechungsindex n von der Zusammensetzung g_1 läßt sich ähnlich Gl. [3] einigermaßen durch den empirischen Ansatz

$$n = n_1 g_1 + n_2 g_2 + k_n \cdot g_1 g_2 \quad [10]$$

wiedergeben. Die Werte für k_n sind in Tab. 2 aufgeführt.

b) Der Brechungsindex unterhalb der Einfriertemperatur ($t = 0^\circ \text{C}$)

Wir wollen jetzt den Brechungsindex $\bar{n}$ in den Mischgläsern betrachten. Da unterhalb t_E nur in sechs Systemen, worauf schon hingewiesen wurde, die n, t -Kurven bei allen Zusammensetzungen und auch bei den reinen Komponenten gemessen werden konnten, können nur in diesen Fällen sichere Aussagen gemacht werden. Wohl zufällig handelt es sich bei diesen Substanzen um solche, die im Gebiete der Gleichgewichtsschmelzen keine oder nahezu keine Abweichung von der Additivität aufweisen. Dennoch zeigen die Abb. 5 und 6, daß $\bar{n}$ nur beim Phenolphthalein sich linear (mit Trikresylphosphat) oder doch einigermaßen linear (mit Salizin und Betol) mit der Zusammensetzung ändert. In den Systemen mit P.St. weichen dagegen die Brechungsindices des Glases beträchtlich stärker in Richtung auf größere Werte $\bar{n}$ von der Additivität ab.

Die Abweichung sei wiederum durch den empirischen Ansatz

$$\bar{n} = \bar{n}_1 g_1 + \bar{n}_2 g_2 + \bar{k}_n g_1 g_2 \quad [11]$$

wiedergegeben; hierin ist $\bar{k}_n$ stets positiv (Tab.3). Die $\bar{k}_n$ -Werte der P.St.-Gläser unterscheiden sich voneinander nicht allzu sehr. Sie liegen zwischen 0,032 und 0,050. Versucht man die $\bar{k}_n$ -Werte für Salizylsäuremethyl- und Nitrobenzol extrapolatorisch zu erfassen, so erhält man $\bar{k}_n$ -Werte von 0,050 bzw. 0,044; diese Werte passen gut zu den übrigen. Auch die $\bar{k}_n$ -Werte der Phenolphthalein-Gläser liegen leidlich bei-

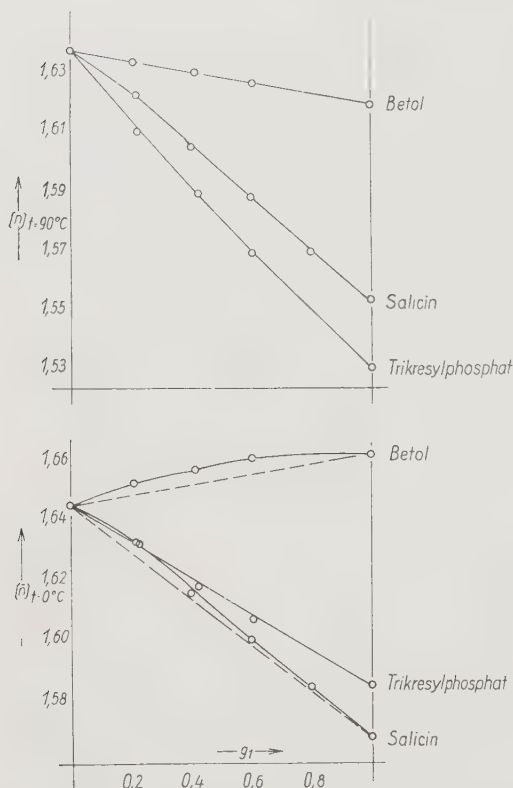


Abb. 6. Der Brechungsindex einiger Mischschmelzen und Mischgläser des Phenolphthaleins in Abhängigkeit von der Zusammensetzung in Gewichtsanteilen

einander; sie sind im ganzen viel kleiner als die der Polystyrol-Gläser.

c) Die Temperaturkoeffizienten der Brechungsindices in der Schmelze und im Glas

Bezüglich der Temperaturkoeffizienten des Brechungsindex scheint sowohl oberhalb als auch unterhalb t_B Additivität zu bestehen, wenn auch die Genauigkeit nicht überschätzt werden darf. Wir wollen also annehmen:

$$\frac{dn}{dt} = g_1 \frac{dn_1}{dt} + g_2 \frac{dn_2}{dt} \quad \text{und} \quad \frac{d\bar{n}}{dt} = g_1 \frac{d\bar{n}_1}{dt} + g_2 \frac{d\bar{n}_2}{dt} \quad [12]$$

4. Über die Güte des Lösungsmittels und ihren Zusammenhang mit K

a) Die Güte des L. M.

Es liegt verhältnismäßig nahe, L. M. mit positivem k_n -Wert, in deren Lösungen der Brechungsindex also zu groß gefunden wird, weil eine Volumenkontraktion (vergl. u.) eingetreten ist, als „gute“ L. M. zu bezeichnen und dementsprechend solche mit verschwindendem und negativem k_n -Wert als „indifferent“ bzw. „schlechte“, obwohl diese Bezeichnungsweise eigentlich nur die

entsprechenden Wärmeeffekte und nicht die Volumeneffekte charakterisieren sollte.

Wir haben versucht, die „Güte“ des L. M. auch qualitativ aus der Beobachtung des Lösevorganges zu erschließen. Hierzu wurde etwa 1 g P. St. in ein Reagenzglas gegeben, mit 5 ccm L. M. überschichtet, verschlossen und bei Zimmertemperatur sich selber überlassen. Der Lösevorgang verläuft offenbar in zwei Stufen, wie schon früher beobachtet wurde (13). Zunächst diffundieren die L. M.-Moleküle in das Polymerisat, ein Vorgang, den man als Quellung bezeichnen könnte. Es entsteht eine sehr zähe P. St.-Lösung, die erst in einer weiteren Stufe sich in dem darüber stehenden L. M. auflöst. Es wurde versucht, die Zeit zu notieren, nach der sich diese zähe Lösung am Boden des Reagenzglases gebildet hatte (Quellzeit), und weiterhin die Zeit, nach der eine homogene dünne Lösung eingetreten war (Lösezeit). Beide Zeiten, besonders aber die letztere, sind charakteristisch für die Güte des L. M. Je kürzer diese Zeit, desto besser das L. M. Während die Fettsäureester, schlechte Lösungsmittel, bei denen man zum Teil sogar die Entmischungskurve (13) bestimmen kann, nach drei Tagen noch nicht gelöst hatten, benötigen die indifferenten Aromaten hierzu 2 — 3 Tage, die chlorierten Methane, gute Lösungsmittel, nur einen Tag und das besonders gute Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff sogar nur zwei Stunden. Ähnlich gehen die Quellzeiten. Im wesentlichen parallel dazu laufen die k_n -Werte von negativen Werten über Null zu positiven Werten.

An dieser Stelle mag auch erwähnt sein, daß, wie es scheint, „gute“ Lösungsmittel vom Polymerisat festgehalten und nur sehr langsam abgegeben werden, während „schlechte“ Lösungsmittel sehr leicht abdampfen. So dampft z. B. aus ihren Lösungen mit Polystyrol das schlechte L. M. Methylacetat sehr schnell ab, während die guten L. M. Methylenchlorid und Schwefelkohlenstoff, obwohl deren Kochpunkt tiefer liegt als der des Methylacetates, bedeutend langsamer abdampfen. An Polymethacrylsäuremethylester macht man die gleichen Beobachtungen, vielleicht noch ausgeprägter (14).

b) Die Berechnung der E. T. der Mischung aus denen der Komponenten unter Berücksichtigung der „Güte“ des L. M.

Wie ein Blick auf Tab. 2 lehrt, besteht offenbar ein Zusammenhang zwischen

den Werten $K/\Delta t_E$ und k_n ($\Delta t_E = t_{E2} - t_{E1}$). Das erstgenannte Verhältnis nimmt — wenigstens bei den P. St. -Lösungen — etwa den Wert -1 an, wenn k_n ungefähr Null ausmacht, d. h. also, wenn ein indifferentes L.M. vorliegt. Wenn jedoch k_n größere positive oder negative Werte annimmt, d. h., wenn ein „gutes“ bzw. „schlechtes“ L.M. vorliegt, wird der Wert des Verhältnisses $-K/\Delta t_E$ kleiner bzw. größer als 1 gefunden und läßt sich, wenn auch mit einiger Streuung, durch eine Gerade von der Formel

$$\frac{K}{\Delta t_E} = a k_n - b \text{ mit } a = 6,6; \quad b = 1 \quad [13]$$

wiedergeben (Abb. 7). Nur der Schwefelkohlenstoff fällt aus dieser Darstellung völlig heraus. Die Streuung der übrigen Punkte dürfte im Hinblick auf die Ungenauigkeit in der Abschätzung der E. T. des reinen L.M. und der Unsicherheit in der Wiedergabe der Kurve (t_E, g) durch die Konstante K hinreichend begründet sein. In den P.M.A.-Lösungen sind die Versuchswerte ungenauer; immerhin erkennt man, daß wieder Werte $\frac{K}{\Delta t_E} \approx -1$ mit Werten $k_n \approx 0$ verbunden sind, und daß beim Chloroform (ausgeprägte Volumenkontraktion $k_n, > 0$)

der Wert $\frac{K}{\Delta t_E}$ sogar sein Vorzeichen umkehrt.

In den phenolphthaleinhaltigen Lösungen schließlich ist b offenbar viel kleiner als 1.

Gute Lösungsmittel machen also die Konstante K (im Verhältnis zur Differenz der E. T.) klein, so daß in den polymerisatreichen Lösungen die E. T. wenig erniedrigt wird. Indifferente L.M. führen zu einem Werte $-K/\Delta t_E = 1$. Schlechte L.M. machen den Wert K noch größer, bringen also in den polymerisatreichen Mischungen eine besonders starke Erniedrigung der E. T. mit sich. Mit Hilfe von Gl. [13], Abb. 7 kann man daher aus einer Abschätzung der E. T. aus den Schmelzpunkten und aus einer Messung der Brechungsindices in der Gleichgewichtsschmelze, die immer möglich ist, die Erniedrigung der E. T. durch zugesetzte L.M. im voraus abschätzen. Insbesondere erhält man bei Zusatz kleiner Mengen L.M. aus Gl. [5] in Verbindung mit Gl. [13]

$$\left(\frac{d t_E}{d g_1}\right)_{g_1=0} = -\Delta t_E [1 + b - a \cdot k_n] \quad [13a]$$

die für hochmolekulare Gläser ($b = 1$) und indifferente Lösungen ($k_n = 0$) übergeht in

$$\left(\frac{d t_E}{d g_1}\right)_{g_1=0} = 2 \Delta t_E \quad [13b]$$

5. Brechungsindex und spezifisches Volumen

Es liegt nahe, aus den hier gemessenen Brechungsindices n die spezifischen Volumina v zu berechnen. Damit gewinnen wir einen wesentlich anschaulicheren Begriff, besonders auch hinsichtlich der Additivität und der Abweichung hiervon.

a) Die Refraktion der Lösung

Wir leiten zunächst eine Mischungsregel ab, die n mit dem spezifischen Volumen einer Mischung oder Lösung verknüpft. Die Lorenz-Lorentz-Gleichung lautet

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot M \cdot v = \frac{1}{\varphi(n)} \cdot M \cdot v = R \quad [14]$$

(M = Molekulargewicht, v = spezifisches Volumen eines reinen Stoffes). Die Größe R bezeichnet man als Molrefraktion. Sie ist von der Temperatur fast unabhängig, sogar dann, wenn die Substanz ihren Aggregatzustand ändert (15), entsprechend ihrer Bedeutung als Eigenvolumen der Moleküle. Wenn sogar bei so ausgeprägten Zustandsänderungen R sich nicht ändert, wird bei

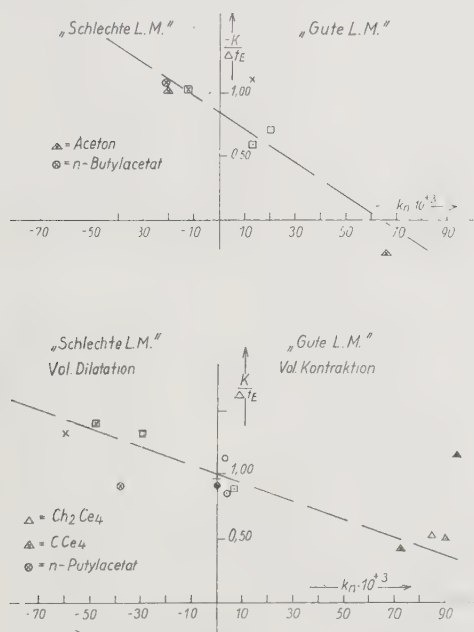


Abb. 7. Werte $\frac{K}{\Delta t_E}$ in Abhängigkeit von k_n . Das nicht additive Verhalten der Einfriertemperaturen hängt mit dem nicht additiven Verhalten der Brechungsindices bei konstanter Temperatur zusammen. Polymethacrylester und Polystyrol-Mischungen. Punkte Bezeichnung s. Abb. 2.

einer Lösung erst recht keine Änderung von R auftreten, d. h. die Molrefraktion der Lösung wird sich additiv aus den Refraktionen der reinen Komponenten zusammensetzen. Wir wollen also schreiben

$$R = R_1 x_1 + R_2 x_2 \quad [15]$$

(x_1 und x_2 = Molenbruch)

Diese Mischungsregel Gl. [15] in die Lorenz-Lorentz-Gl. [14] eingesetzt ergibt:

$$\frac{M \cdot v}{\varphi(n)} = \frac{M_1 v_1}{\varphi(n_1)} \cdot x_1 + \frac{M_2 v_2}{\varphi(n_2)} \cdot x_2 \quad [16]$$

(M = Molgewicht der Lösung)

In diese Gleichung kann man nun an Stelle der Molenbrüche x die Massenanteile g einführen.

Mit

$$M = M_1 x_1 + M_2 x_2 \quad [17]$$

und

$$\left. \begin{aligned} \frac{M_1 x_1}{M} &= \frac{M_1 x_1}{M_1 x_1 + M_2 x_2} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = g_1 \\ \frac{M_2 x_2}{M} &= \frac{M_2 x_2}{M_1 x_1 + M_2 x_2} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = g_2 \end{aligned} \right\} \quad [18]$$

worin m_1 und m_2 die Gewichte und g_1 und g_2 die Gewichtsanteile bedeuten, erhält man

$$\frac{v}{\varphi(n)} = \frac{v_1 g_1}{\varphi(n_1)} + \frac{v_2 g_2}{\varphi(n_2)} \quad [19]$$

oder noch etwas übersichtlicher, wenn man $R/M = r$ als spezifische Refraktion bezeichnet,

$$r = r_1 g_1 + r_2 g_2 \quad [20]$$

Wenn R additiv in den Molenbrüchen x ist, dann ist r additiv in den Gewichtsanteilen g .

Mit Hilfe von Gl. [19] läßt sich nun leicht das spezifische Volumen einer beliebigen Lösung aus ihrem Brechungsindex berechnen, wenn man Volumen und Brechungsindex der beiden Komponenten kennt.

b) Bedeutet Additivität des Brechungsindex auch Additivität des Volumens?

Die komplizierte Funktion, welche n und v nach Gl. [19] miteinander verbindet, läßt sofort erkennen, daß ein additives Verhalten des Brechungsindex streng mathematisch niemals ein additives Verhalten des Volumens ergeben kann. Es fragt sich jedoch, ob nicht additiver Brechungsindex auch zu einem einigermaßen additiven Volumen führt, und ob nicht Abweichungen von der Additivität beim Brechungsindex auch zu Abweichungen von der Additivität des Volumens in etwa proportionalem Betrage führen. Das ist in der Tat der Fall.

Die allgemeine Berechnung wird sehr umständlich, besonders dann, wenn $k_n \neq 0$ ist. Wir ziehen es daher vor, an den wichtigsten Beispielen das Volumen zahlenmäßig zu berechnen, um hier Brechungsindex und Volumen zu vergleichen.

Das Volumen der Lösung sei wiederum durch einen Ansatz wiedergegeben, der dem entsprechenden für den Brechungsindex, jedoch mit einer anderen Konstanten k_v entspricht.

$$\begin{aligned} v &= v_1 g_1 + v_2 g_2 + k_v g_1 g_2 \\ v &= v_1 g_1 + \bar{v}_2 g_2 + \bar{k}_v g_1 g_2 \end{aligned} \quad [21]$$

oder, wenn wir wieder nach [20] und [21]

$$v_1 = r_1 \cdot \frac{1}{\varphi(n_1)} \text{ und } v_2 = r_2 \cdot \frac{1}{\varphi(n_2)} \text{ setzen,}$$

$$v = g_1 r_1 \varphi(n_1) + g_2 r_2 \varphi(n_2) + k_v g_1 g_2 \quad [22]$$

Verbindet man nun Gl. [22] und [19], so kann man leicht nach k_v auflösen. Der Einfachheit halber haben wir die Rechnung nur für die 50 %ige Lösung ($g_1 = g_2 = 1/2$) durchgeführt. Man erhält dann folgenden Ausdruck

$$k_v = 2 \{ r_1 [\varphi(n) - \varphi(n_1)] + r_2 [\varphi(n) - \varphi(n_2)] \} \quad [23]$$

In Tab. 3 sind die berechneten Werte für den Zustand der Gleichgewichtsschmelze k_v und die entsprechend berechneten des eingefrorenen Glases k_v aufgeführt und den Werten für den Brechungsindex gegenübergestellt. Man erkennt, daß die Konstante k_v zwar nicht ganz verschwindet, wenn $k_n = 0$, aber doch nur kleine Werte einnimmt. Ebenso entsprechen große negative Werte von k_v den großen positiven Werten von k_n , und schließlich laufen natürlich auch die Werte $\Delta k_n = k_n - k_n$ und $\Delta k_v = k_v - k_v$ parallel zueinander. Man darf also in erster Näherung wohl sagen: Eine Abweichung des Brechungsindex von der Additivität (k_n) nach oben entspricht einer Abweichung des Volumens von der Additivität (k_v) nach unten im Sinne einer Volumenkontraktion.

6. Die Volumenflächen über Temperatur und Zusammensetzung

a) Die Form der Volumenflächen

In Abb. 8 sei noch ein räumliches Modell des Volumens in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung wiedergegeben. Es ergeben sich je eine Fläche des Zustandes der Gleichgewichtsschmelze und des eingefrorenen Glases. Beide Flächen schneiden sich. Die Schnitt-

zu —, so nimmt Gl. [30] die Form an:

$$t_E' = g_1 t_{E1} + g_2 t_{E2} - g_1 g_2 \cdot \frac{\Delta k_n}{\Delta \beta} \quad [31]$$

d. h., die E. T. der Lösung weicht von der Additivität durch ein Glied ab, das durch den symmetrischen Parabelansatz wiedergegeben wird. Mit einer Gleichung dieser Form hatten wir bereits oben Gl. [3] den experimentellen Befund näherungsweise beschrieben, wobei

$$K = \frac{-\Delta k_n}{\Delta \beta} \quad [32]$$

wird. Die so berechneten Werte K stimmen mit den direkt beobachteten hinreichend überein. Wenn die Näherung $\Delta \beta_1 \approx \Delta \beta_2$ nicht mehr hinreichend zutrifft, wird Gl. [30] in allen Summanden unsymmetrisch. In der Tat zeigen unsere Versuchsergebnisse oft eine geringe Abweichung von der Symmetrie.

c) *Die dem Glaszustand eigentümliche Kontraktion in den Mischgläsern*

Es sollen noch die beiden Ausdrücke für K , nämlich Gl. [32] und [13] miteinander verglichen werden, und zwar der besseren Übersichtlichkeit halber für $k_n = 0$. Man erhält dann

$$K = -\frac{k_n}{\Delta \beta} \quad [32a]$$

und

$$K = -\Delta t_E \cdot b \quad [10a]$$

Es folgt sofort

$$\bar{k}_n = b \cdot \Delta \beta \cdot \Delta t_E \quad [33]$$

Wenigstens in P.-St.-Lösungen ist b und $\Delta \beta$ ziemlich konstant, so daß k_n und damit die Volumenkontraktion in den indifferenten Mischgläsern der Differenz der E. T. Δt_E proportional wird. Das gilt in dem Maße, wie Gl. [13] gültig ist (vergl. a Gl.[8]).

Wenn $k_n \neq 0$, erhält man analog

$$k_n = b \cdot \Delta \beta \cdot \Delta t_E + k_n (1 - \Delta t_E \cdot \Delta \beta \cdot a) \quad [33a]$$

Zur glasigen Kontraktion addiert sich zu einem Teil die Kontraktion bzw. Dilatation der Schmelze.

B. Molekulare Deutung der Volumenkontraktion in den Mischgläsern

Wir wollen versuchen, die starke Volumenkontraktion in den Mischgläsern mit P. St. molekular zu deuten. Dazu wollen wir weiter annehmen, daß in den Gläsern, in denen auch die zweite Komponente (Phenolphthalein) niedermolekular ist, eine solche Kontraktion viel geringer ist. Wir

sehen den wesentlichen Unterschied in der nur schwach stäbchenförmigen Gestalt eines niedermolekularen Stoffes und der wenigstens in ihren Segmenten stark stäbchenförmigen Gestalt eines hochmolekularen Stoffes. Diese führt zu einer sperrigen Struktur des Glases mit „Löchern“, in denen die Moleküle des L. M. verschwinden können.

a) *Die Einfriertemperatur und der Glaszustand*

Kühlt man eine Schmelze mit gleichmäßiger Geschwindigkeit ab, so beobachtet man zunächst eine verhältnismäßig starke Abnahme des Volumens. Unterhalb eines schmalen Temperaturbereichs nimmt dagegen das Volumen viel weniger schnell ab. Ein ähnliches Verhalten zeigt der Brechungsindex, der Wärmehalt, die Viskosität und andere physikalische Größen. Diesen empirischen Befund findet man bei allen nichtkristallinen Stoffen, seien sie chemisch auch noch so verschieden: Silikatgläser, organische Harze, Polymerisationsprodukte und Zellulosederivate (1).

Die Temperatur, bei der sich der Ausdehnungskoeffizient einer unterkühlten Schmelze ändert, bezeichnet man aus folgendem Grunde als Einfriertemperatur.

Oberhalb der E. T. stellt sich praktisch momentan das Volumen (Gleichgewichtswert) ein und ändert sich auch nach langen Zeiten nicht mehr. Unterhalb der E. T. beobachtet man dagegen nach einer momentanen Volumen-Abnahme eine zunächst starke, dann immer schwächer werdende zeitliche Volumenabnahme (Volumennachwirkung). Erst nach langem Warten erreicht man schließlich einen Endwert. Mit fallender Temperatur werden zur Erlangung dieses Gleichgewichtswertes immer größere Zeiten benötigt, d. h. die Volumennachwirkung wird immer langsamer, so daß man sie experimentell bald nicht mehr zu Ende verfolgen kann (16). Diese Volumennachwirkung braucht also oberhalb der E. T. sehr kurze Zeit, im Einfrierbereich braucht sie einige Sekunden bis Stunden und bei Temperaturen unterhalb der E. T. wird sie schließlich unmeßbar groß. Wartet man diese langen Zeiten nicht ab, so liegt die Substanz nicht im Gleichgewichtszustand, sondern im eingefrorenen oder glasigen Zustand vor.

Während die momentane Volumenabnahme bei der Abkühlung auf die verminderten Schwingungsamplituden zurückzuführen ist, geht die Nachwirkung mit Si-

mon (17) und Smekal (18) auf eine Veränderung der Molekülanordnung zurück. Der letztere Vorgang unterbleibt im Glase, während er in der Schmelze sehr rasch abläuft*).

Bei den hochmolekularen Gläsern wird die Rolle der Moleküle und ihrer veränderten Anordnung von Gruppen einiger Grundmoleküle, sogenannten Segmenten, übernommen. (Die in sich starren Segmente seien nach allen Seiten frei beweglich aneinandergereiht und seien gerade so lang, daß die Biegsamkeit eines solchen Modells der wirklichen Biegsamkeit des Kettenmoleküls entspricht). Solche Segmente sind ausgesprochen stäbchenförmig. Aber auch die Moleküle typisch niedermolekularer Gläser haben wegen ihres komplizierten Baus sicher noch eine mehr oder weniger stäbchenförmige Gestalt.

Stäbchenförmige Moleküle werden nur dann ihre dichteste Packung einnehmen, die mit der jeweiligen Temperatur verträglich ist, wenn sie ihre Anordnung gegeneinander verschieben können. Das ist, wie erwähnt, in der Schmelze der Fall. Dagegen entsteht im eingefrorenen Zustand, eben weil die Anordnung stehenbleibt, während die Schwingungsamplituden kleiner werden, eine sperrige, „Löcher“ enthaltende Struktur, deren Löcher in hochmolekularen Gläsern besonders groß sind. Die Entstehung dieser Struktur beim Einfrieren wurde versucht in Abb. 9 zu veranschaulichen, wobei durch die Dicke der Moleküle die Weite der Schwingungen angedeutet wird.

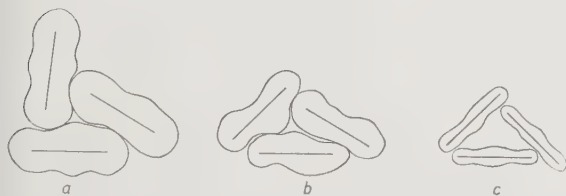


Abb. 9. Schematische Darstellung des Einfriervorganges

a) $t > t_E$, Struktur der Gleichgewichtsschmelze, vollständige Raumerfüllung

b) $t = t_E$, veränderte Lage, noch vollständige Raumerfüllung

c) $t < t_E$, Lage der Moleküle wie bei t_E , keine vollständige Raumerfüllung mehr, Entstehung einer sperrigen, „löcherigen“ Struktur im Glase

*) Auf die namentlich von amerikanischen Autoren vertretene Auffassung einer Umwandlung 2. Art sei hier nur hingewiesen.

Man kann also auch sagen: in der Schmelze ordnen sich die Moleküle oder Segmente unter Berücksichtigung ihrer Schwingungen so, daß keine Löcher entstehen; im Glaszustand ist das nicht mehr möglich und es bilden sich daher Löcher.

b) Die molekulare Struktur der Mischgläser

In den Mischgläsern muß die löcherige Struktur dann zur Volumenkontraktion (gegenüber dem additiven Wert) führen, wenn der Durchmesser der Löcher in beiden Komponenten verschieden ist.

Wenn etwa der Komponente 2 mit großen Löchern kleine Anteile der Komponente 1 mit kleineren Löchern zugesetzt werden, so verschwinden, wie Abb. 10a andeutet, die letzteren völlig in den Löchern der Komponente 2, d. h. das spezifische Volumen der Mischung hat abgenommen. Wenn dagegen umgekehrt kleine Anteile der Komponente 2 neben großen Anteilen der Komponente 1 vorhanden sind, so wird das spezifische Volumen der Mischung gleich dem der reinen Komponente 1 sein (Abb. 10b). Hierbei sind keine zusätzlichen Kräfte weder im Sinne einer Solvation noch einer Assoziation angenommen, mit anderen Worten, es handelt sich um eine indifferente Lösung.

In Abb. 10 entsprechen die gestreckten Stäbchen beispielsweise den verhältnismäßig langen Segmenten des P. St., die kurzen Stäbchen beispielsweise den einfach gebauten Molekülen der organischen L. M. In den Mischgläsern tritt eine Kontraktion auf, die in den Schmelzen nicht vorhanden ist. — In den Mischgläsern mit guten und schlechten L. M. tritt hierzu noch zusätzlich deren volumenvermindernde bzw. volumenvermehrnde Wirkung (vergl. Gl. [33a]).

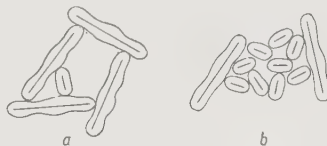


Abb. 10. Molekulare Struktur von Mischgläsern

a) viel Polymerisat und wenig Lösungsmittel, die Moleküle des Lösungsmittels verschwinden in „Löchern“ des Polymerisatglases, Volumenkontraktion

b) wenig Polymerisat und viel Lösungsmittel, Polymerisat und Lösungsmittel nehmen etwa den gleichen Raum ein, das Volumen der Lösung ist gleich dem des reinen Lösungsmittels

c) Die Einfriertemperatur der reinen Stoffe und die Sperrigkeit im Aufbau ihrer Gläser

Wenn dagegen die Moleküle der beiden Komponenten durch gleich lange Stäbchen wiederzugeben sind, kann offenbar keine Kontraktion beobachtet werden. Nun ist die Kontraktion, wiedergegeben durch k_n , nach Gl. [33] mit indifferentem L. M. proportional Δt_E und verschwindet daher, wenn beide Komponenten die gleiche E. T. aufweisen. Man kommt so zu der Behauptung: Stoffe mit gleicher E. T. haben gleich lange Moleküle oder Molekülsegmente, sie sind gleich sperrig aufgebaut. Diese Behauptung kann nur in dem Maße gültig sein, wie Gl. [32] gilt.

Das Phenolphthalein hat die gleiche E. T. wie das P. St. Es sollte daher gleich lange Moleküle haben. In der Tat darf man wohl annehmen, daß die Mischgläser, wenn indifferente Lösungen existieren würden (vergl. S. 132), keine Kontraktionen aufweisen ($k_n = 0$) und die E. T. sich überhaupt nicht ändern würden. Jedoch beobachtet man in den Mischgläsern des Phenolphthaleins mit anderen L. M., z. B. Betol und Trikresylphosphat, deutlich kleinere Kontraktionen als in den Mischgläsern des P. St. mit demselben L. M. Darin könnte man einen Widerspruch gegen die obige Behauptung der gleich langen Moleküle sehen, der sich jedoch sofort auflöst, wenn man den Stäbchen, die das Phenolphthaleinmolekül darstellen, eine größere Dicke zuschreibt, was chemisch verständlich erscheint, so daß das freie Lochvolumen kleiner wird.

C. Vergleich mit anderen Vorstellungen zur Weichmacherwirkung

Betrachten wir noch einmal gesondert die Erniedrigung der E. T. in den polymerisatreichen Lösungen, die sogen. „Weichmacherwirkung“ (19). Sie läßt sich kennzeichnen, wie oben schon ausgeführt, durch die Kurvenneigung bei verschwindendem L. M.-Zusatz und beträgt

$$\left(\frac{dt_E}{dg_1}\right)_{g_1=0} = t_E [1 + b - ak_n] \quad [13a]$$

In der Tat bringen manche Autoren, insbesondere Leilich (20), die sogenannte Weichmacherwirkung, das ist das Ausmaß, in dem die E. T. erniedrigt wird, mit der Viskosität des Weichmachers bei Zimmertemperatur oder auch mit dem Temperaturkoeffizienten der Viskosität in Verbindung. Weichmacher, die bei Zimmertemperatur

eine recht geringe Viskosität haben, werden verständlicherweise eine sehr tiefe E. T. aufweisen und aus diesem Grunde eine große Weichmacherwirkung. Ähnlich kann man geltend machen, daß auch Stoffe mit geringen Temperaturkoeffizienten der Viskosität bei tieferer Temperatur einfrieren werden und wiederum aus diesem Grunde eine große Weichmacherwirkung aufweisen werden.

Das Ergebnis Gl. [33] ist aber auch von den Angaben von Zhurkow (21) nicht mehr allzu weit entfernt, wenn wir zunächst indifferente L. M. ($k_n = 0$) betrachten. Zhurkow hatte nach einer Ableitung, auf die hier nicht eingegangen werden kann, behauptet, die Erniedrigung der E. T. sei bei allen Weichmachern die gleiche, wenn nur die gleiche Anzahl von Weichmacher-molekülen zugesetzt worden sei. Nun wird ein Weichmacher mit höherem Molekulargewicht im allgemeinen auch eine höhere E. T., also einen kleineren Wert der Differenz Δt_E haben und dementsprechend auch kleinere Kurvenneigung zeigen. Letztere könnte aber gerade wieder kompensiert werden, wenn man molare Konzentrationen verwendet, wie es Zhurkow vorschreibt. Daß die Zhurkowsche Formulierung nicht allgemein gelten kann, haben wir früher schon an anderer Stelle gezeigt (1).

Wir selbst haben früher (7) gefunden, daß die Weichmacherwirkung gegenüber P. M. A., betrachtet gegen die grundmolare Zusammensetzung x'_1 , mit steigender Beweglichkeit der Moleküle zunimmt; Würstlin und Klein (22) haben diesen Befund bestätigt. Aus den Werten dieser Arbeit an P. St. kann man schließlich entnehmen, daß

$$\frac{dt_E}{dx'_1} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{dt_E}{dg_1} \quad [34]$$

bei den Aromaten, den chlorierten Kohlenwasserstoffen und dem Schwefelkohlenstoff, starren Molekülen, verhältnismäßig klein ist und in der Reihe der Azetate bei zunehmender Beweglichkeit ansteigt. Da jedoch die Salizylsäureester und Trikresylphosphat bei dieser grundmolaren Betrachtung besonders stark erniedrigen, deren Moleküle man doch kaum als besonders beweglich bezeichnen kann, möchten wir hier gemäß Gl. [34] lieber das hohe Molekulargewicht als wirksam ansehen. Es mag jedoch dahingestellt sein, ob man das Vorzeichen von k_n (und damit den Wert von $\frac{K}{M_E}$) mit der

Beweglichkeit der Moleküle in Zusammenhang bringen will, derart, daß die Fettsäureester mit beweglicher Kohlenstoffkette negative K -Werte, die Derivate der Aromaten Werte um Null und die Chlor-derivate, starre Moleküle, positive K -Werte aufweisen. Eine solche Beziehung ist an den P. St.-Lösungen freilich viel besser zu erkennen als an den P. M. A.-Lösungen.

D. Experimentelle Angaben

1. Die verwandten Stoffe

Polystyrol (P. St.). Dastechnische, mit Hydrochinon stabilisierte monomere Styrol wurde mit zerkleinertem Ätznatron geschüttelt, um den Stabilisator zu entfernen, der sich über Nacht ausschied. Nach dem Dekantieren wurde mit Hilfe einer 1-Meter-Raschig-Kolonne im Vakuum rektifiziert. Die Hauptfraktion hatte bei 4,5 mm Hg Druck einen Kochpunkt von 28,3° C. Unmittelbar nach der Vakuumdestillation wurde das Styrol in Bombenrohre gefüllt und sofort in einem schon vorher auf 160° erhitzten Trockenschrank, ohne Zusatz von Katalysator, 50 Stunden lang polymerisiert. Nach dem Abkühlen wurden die Bombenrohre zertrümmert und das P. St. auf einer Drehbank zu kleinen Spänen verarbeitet. Schon am Geruch war zu erkennen, daß dieses P. St. noch beträchtliche Mengen von monomerem Styrol enthielt. Um diesen Gehalt an Monomeren möglichst herunterzudrücken, wurden die P. St.-Späne in großen dünnen Aluminiumwan-zen zwei Stunden auf 160° erhitzt. Danach waren die Präparate nahezu geruchlos. Das P. St. wurde vom Aluminiumblech mechanisch abgelöst und konnte mit einiger Mühe im Mörser zerkleinert werden.

Polymethacrylsäuremethylester (P. M. A.). Nach Destillation des Monomeren im Vakuum wurde unter Zusatz von 0,5 g Benzoylperoxyd als Katalysator auf einer Quecksilberoberfläche polymerisiert, und zwar zunächst 8 Stunden bei 60° und dann 12 Stunden bei 105° C. Zur Entfernung des Monomeren wurde die entstandene Folie des Polymerisats in kleine Stückchen zerschlagen und diese nochmals 18 Stunden auf 160° im Trockenschrank erhitzt.

Die Lösungsmittel (L. M.). Die verwandten organischen L. M. waren sorgfältig getrocknet und dann in einer 1-Meter-Raschig-Kolonne zwei- bis dreimal rektifiziert. Die bei Zimmertemperatur

festen Substanzen wie Salizylsäurenaphthylester und Salizylsäurephenylester wurden aus Alkohol unkristallisiert. Bei diesen Substanzen stimmt der Kochpunkt bzw. Festpunkt und der Brechungsindex bei 20° hinreichend mit Literaturwerten überein.

Beim Buttersäureamylester, hergestellt aus Gärungsamylalkohol, handelt es sich um ein Isomerenengemisch. Ebenso war das Trikresylphosphat eine technische Mischung von o-, m- und p-Trikresylphosphat. Bei diesen Substanzen wurde auf eine besondere Reinigung verzichtet.

2. Die Herstellung der Lösungen

Zur Herstellung der Lösungen wurde glasiges Polystyrol bzw. kristallines*) Phenolphthalein mit dem Lösungsmittel in ein Reagenzglas eingewogen.

Alle Proben wurden etwa 12 Stunden zwischen 100 und 160° getempert. Der Lösungsmittelgehalt wurde kurz vor der Messung des Brechungsindex durch eine zweite Wägung genau bestimmt. Vor dem Aufbringen auf das Meßprisma wurde die Mischung mit einem Glasstab gut durchgerührt, um Konzentrationsunterschiede auszugleichen.

Lösungen mit weniger als 15–20% Polymerisat lassen sich bei leichtflüchtigen Lösungsmitteln auch durch Eindunsten herstellen. Hierzu wurde das Polymerisat in einer kleinen Wanne mit rundlichem**) Boden aus dünnem Aluminiumblech eingewogen und in einem 5–10fachen Überschuß des Lösungsmittels aufgelöst.

Das L. M. wurde bei Temperaturen zwischen 20 und 100° bis auf einen Rest hin wieder verdampft, der dann durch eine weitere Wägung bestimmt wurde. Obwohl man das L. M. sehr langsam abdunsten ließ (24–48 Stunden) und die Wanne einige Male hin und her bewegte, wenn etwa die Hälfte des L. M. abgedampft war, lassen sich Konzentrationsunterschiede innerhalb der Folie nicht ganz vermeiden, die zu Meßfehlern führen. Dieses Verfahren wurde nur anfänglich verwandt und später möglichst vermieden; jedoch sind sämtliche Lösungen des P. M. A. so hergestellt worden.

3. Die Bestimmung der Einfriertemperatur aus dem Brechungsindex

Der Brechungsindex wurde mit dem Abbe-Refraktometer der Firma Zeiss-Op-

*) durch kurzzeitiges Erhitzen über den Schmelzpunkt lassen sich die Kristalle leicht in Lösung bringen.

**) Um Folien von überall etwa gleicher Stärke, also ohne Randwülste, zu erzielen.

ton gemessen, das sich hierzu gut bewährt hat. Es wurde mit Hilfe eines Umlaufthermostaten mit Glykol auf Temperaturen von 150—100°, mit Wasser auf 90 bis 0° gebracht. Für tiefe Temperaturen bis herab auf —90° ließ man 8—10 l Methanol, das mit fester Kohlensäure oder mit flüssiger Luft auf die gewünschte Temperatur gekühlt war, aus einem größeren Dewarbecher langsam durch das Instrument laufen. Unter Zimmertemperatur müssen alle Glasteile, insbesondere die Durchtrittsöffnung des Lichtstrahls ins Innere des Refraktometers, mit Glyzerinsalbe für Brillen und Autoscheiben eingeschmiert werden, um eine Kondensation von Wasserdampf zu verhindern. Nach etwa 5 Minuten hat sich die Temperatur ausgeglichen und die Probe zeigt konstanten Brechungsindex (Fehler = $\pm 0,0002$, bei unscharfer Trennungslinie $\pm 0,0005$). Es wurde immer im durchfallenden, weißen Licht einer matten Glühbirne gearbeitet.

Im einzelnen ging die Messung etwa folgendermaßen vor sich. Zunächst wurde das Refraktometer auf etwa 90° aufgeheizt. Dann erst wurde die Substanz als Folie oder Lösung auf das Meßprisma gebracht, so daß das ganze Prisma davon bedeckt war. Da diese Temperatur immer oberhalb der Einfriertemperatur war, hafteten auch Folien mit kleiner Weichmacherkonzentration meist sofort. Das Beleuchtungsprisma wurde zugeklappt, und es entstand im Blickfeld des Refraktometers eine deutlich erkennbare Trennlinie, auf die das Fadenkreuz der Optik einzustellen ist. Der Brechungsindex wurde durch fünfmalige Ablesung und Mittlung bestimmt. Bei sehr kleinen L. M.-Konzentrationen und bei tiefen Temperaturen unterhalb der E. T. war die Trennlinie oft nicht sehr scharf. Die Trennschärfe läßt sich dann etwas verbessern, indem man das Licht mit einer Mattscheibe oder mit Seidenpapier diffus verteilt.

Nach beendeter Messung muß die Probe, die bei Temperaturen in der Umgebung der E. T. besonders fest auf dem Glasprisma des Refraktometers haftet, von diesem entfernt werden. Es empfiehlt sich, die Prismen bei Temperaturen möglichst weit oberhalb oder unterhalb der jeweiligen E. T. zu öffnen.

Die Temperatur wurde oberhalb von 0° mit einem geeichten Thermometer, das in die das Prisma umspülende Flüssigkeit

tauchte (Fehler $\pm 0,2^\circ$) und unterhalb von 0° mit einem Kupferkonstantenthermoelement gemessen, dessen eine Lötstelle sich in der Folie zwischen den Refraktometerprismen befand*).

Es empfiehlt sich, immer bei sinkender Temperatur zu messen. An Stelle einer kontinuierlichen Abkühlung mit konstanter Geschwindigkeit ist es praktischer, immer gleichmäßig schnell um ungefähr 15° abzukühlen und die neue Temperatur 5 Minuten konstant zu lassen. Man erhält dann gut produzierbare Geraden, die sich bei der E. T. schneiden**).

Zusammenfassung

1. Es wurden die Einfriertemperaturen von Polystyrol, Polymethacrylsäuremethylester und Phenolphthalein-Lösungen bestimmt, indem man den Brechungsindex bei verschiedenen Temperaturen feststellte. Die Einfriertemperatur ergibt sich dann als Schnitt zweier Geraden.

2. Es gelang, die Einfriertemperatur in einigen Lösungen des Polystyrols und des Phenolphthaleins über den ganzen Konzentrationsbereich zu messen. Die Einfriertemperaturen der Polystyrol-Lösungen liegen erheblich tiefer, die der Phenolphthalein-Lösungen nur wenig tiefer, als sich für die Additivität aus den Einfriertemperaturen der Komponenten errechnen würde. Mit den meisten Lösungsmitteln läßt sich die Einfriertemperatur nur in den polymerisatreichen Lösungen bestimmen. Diese Kurven sind bei den Polystyrol-Lösungen leicht gekrümmt, bei den Polymethacrylester-Lösungen gerade. Ihre Neigung hängt von den E. T. der beiden Komponenten (und von der „Güte“ des L. M.) ab.

3. Vergleicht man die Brechungsindizes der Gleichgewichtsschmelzen bei konstanter Temperatur, so findet man Lösungen mit additivem Brechungsindex und solche mit mehr oder weniger großer Abweichung nach oben und nach unten. Vergleicht man getrennt davon die Brechungsindizes der eingefrorenen Gläser, so findet man stets einen größeren Brechungsindex, als der Additivität entsprechen würde. Unter der Annahme konstanter Molrefraktion bedeutet das eine zusätzliche Volumenkontraktion in den glasig erstarrten Lösungen. Betrachtet man die E. T. als Schnitt der beiden Volumenflächen der Schmelze und des Glases über Temperatur und Zusammensetzung, so erhält man den Zusammenhang zwischen der zusätzlichen Volumenkontraktion im Glase und der E. T. in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

4. Die zusätzliche Volumenkontraktion läßt sich molekular verstehen, wenn man dem Glas, besonders dem hochmolekularen, eine sperrige, löcherenthaltende Struktur zuschreibt. Das Lösungsmittel füllt zunächst die Löcher, ohne das Gesamtvolumen zu ändern.

*) Wenn die Kühlflüssigkeit auf eine Temperatur von —110° gebracht war, wurde in der Folie —90° gemessen. Bei nicht so tiefen Temperaturen sind die Unterschiede entsprechend kleiner.

**) Beobachtet man dagegen bei steigender Temperatur, so treten Abweichungen von den Geraden auf, die noch ungeklärt sind und wahrscheinlich auf besonderen Hysterese-Effekten beruhen. (Jenckel und Rehage, noch unveröffentlicht).

Literatur

- 1) Jenckel, E., Kolloid-Z. **120**, 160 (1951) (Zusammenfassung).
- 2) Wiley, R. H., J. Pol. Sci. **2**, 10 (1947); Wiley R. H. u. G. M. Brauer. J. Pol. Sci. **3**, 455, 647, 704, (1948); Wiley, R. H., G. M. Brauer und A. R. Bennet, J. Pol. Sci. **5**, 609 (1950).
- 3) Knappe, W. und A. Schultz, Kunststoffe **41**, 321 (1950).
- 4) Kargin und Malinski, Ber. Akad. Wiss. U.d. S.S.R., N. S. Ber. **73**, 967 (1950).
- 5) Überreiter, K., Z. phys. Chem. B **45**, 361 (1940); **46**, 157 (1940); **48**, 197 (1941).
- 6) Tammann, G., Der Glaszustand (Leipzig 1933), S. 44.
- 7) Jenckel, E. und R. Heusch, Kolloid-Z. **118**, 56 (1950).
- 8) Auf die folgenden Literaturangaben sei hingewiesen: Überreiter, K., Angew. Chem. **53**, 247 (1940), (P. St.-Äthylbenzol); Alexandrow, A. P. und Y. S. Lazurkin, Compt. rend. acad. Sci. UdSSR **43**, 376 (1944), (P. St. mon. Styrol); Jenckel, E., Kunststoffe **31**, 209 (1941), (P. St.-Tetralin); Boyer, R. F. und R. S. Spencer, J. appl. Phys. **16**, 594 (1945); **17**, 398 (1946), (P. St.-Trikesylphosphat und Dibutylphthalat).
- 9) Jenckel, E., Kolloid-Z. **130**, 64 (1953)
- 10) Jenckel, E., Kunststoffe **31**, 209 (1941).

- 11) vergl. a. Heller, W. und A. C. Thompson, J. Coll. Sci. **6**, 57 (1951).
- 12) vergl. a. Birnthaler, W., Kunststoffe **38**, 11 (1948).
- 13) Jenckel, E. und G. Keller, Z. Naturforschg. **5a**, 370 (1950).
- 14) vergl. a. Aiken, W., T. Alfrey, A. Janssen und H. Mark, J. Pol. Sci. **2**, 191 (1947), (leichte Extrahierbarkeit des Weichmachers mit Öl entspricht tiefen E. T.).
- 15) Eucken, A., Grundriß d. phys. Chem. 6. Aufl., S. 503, 504 (Leipzig 1946).
- 15a) Es handelt sich hier also nicht um diejenige Volumenkontraktion, die beim Auflösen eines Glases auftreten muß (E. Jenckel und K. Gorko, Z. Naturforschg. **7a**, 630 (1952)) und die mit dem Übergang des eingefrorenen Glases in den Zustand der Gleichgewichtsschmelze verbunden ist.
- 16) Jenckel, E., Z. Elektrochem. **43**, 796 (1937)
- 17) Simon, F., Z. anorg. u. allg. Chem. **233**, 219 (1939).
- 18) Smekal, A., Erg. ex. Naturw. **15**, 174 (1936).
- 19) vergl. a. Jenckel, E., Kunststoffe **42**, 1 (1952) (Zusammenfassung).
- 20) Leilich, K., Kolloid-Z. **99**, 107 (1942).
- 21) Zhurkow, S. N., C. v. acad. Sci. USSR **47**, 475 (1945).
- 22) Würstlin, F. und H. Klein, Kolloid-Z. **128**, 136 (1952); Kunststoffe **42**, S. 445 (1952).

Aus dem physikalischen Laboratorium der Firma Kalle u. Co. A.-G., Wiesbaden-Biebrich

Über das adsorptive Verhalten der Methylzellulose an Polystyrol aus dem Brechungsindex von Polystyrolsol mit Zusatz von Methylzellulose

Von O. Deile, H. Krämer und W. Klaus

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Februar 1953)

Bei der technischen Anwendung der Zelluloseäther steht häufig die Frage im Vordergrund, wie sich das betreffende Zellosederivat an den jeweils vorhandenen Grenzflächen verhält. Man denke in diesem Zusammenhang nur an den Zusatz von Carboxymethylzellulose zu Bohrspülungen der Erdölindustrie bzw. an die Verwendung der Methylzellulosen als Emulgierhilfsmittel oder als Schutzkolloid. Leider liegen nur wenige quantitative Adsorptionsmessungen (1) von Hochpolymeren und demgemäß auch der Methylzellulose vor. Dieser Mangel wird seine Ursache darin haben, daß die Ermittlung geringer Konzentrationsunterschiede bei Hochpolymeren nicht immer ganz leicht ist, und daß es andererseits wenig Adsorbermaterialien mit genau ausmeßbaren Oberflächen gibt, deren Kenntnis notwendig ist, wenn man Aussagen über Belegungsdichte usw. machen will.

Bei diesen Vorgängen spielt verständlicherweise auch das elektrische Verhalten des Methylzellulosemoleküls in Lösung eine

große Rolle, da ja Adsorptionskräfte stets auch elektrostatischer Natur sein können. Es ist daher der Zweck des vorliegenden Berichtes, Beobachtungen an Polystyrolsolen mit Methylzellulosezusatz zur Kenntnis zu bringen, die über die aufgeworfenen Fragen einigen Aufschluß geben können. Dazu wurden der Brechungsindex, der Flockungszustand und der Ladungszustand der Sole untersucht.

A. Brechungsindex

Gelegentlich einer Untersuchung über die Teilchengröße von Pigmentsuspensionen war es notwendig, den Brechungsindex des suspendierten Materials zu kennen. Dieser wurde bestimmt, indem aus dem Anstieg des Brechungsindex mit steigender Solkonzentration auf den Brechungsindex der suspendierten Teilchen geschlossen wurde. Dabei ergab sich im allgemeinen der erwartete lineare Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Solkonzentration; es fiel aber auf, daß bei einer Aerosilsuspension

sion, die mit „Tylose“ SL 400*) versetzt war, im Gegensatz zu der ursprünglichen Suspension der Brechungsindex nicht anstieg, sondern praktisch auf dem Wert des Wassers stehen blieb (Abb. 1). Diese Erscheinung wurde von uns mit einer einhüllenden Wirkung der „Tylose“ auf die suspendierten Teilchen in Verbindung gebracht, und es wurde versucht, den Effekt auch bei anderen Suspensionen nachzuweisen. Besonders geeignet erwies sich zu diesem Zweck die Polystyrolsuspension Styrofan 1 D der BASF, da aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen (BASF) der Teilchen sowohl auf deren Kugelform als auch auf ihren Durchmesser geschlossen werden konnte.

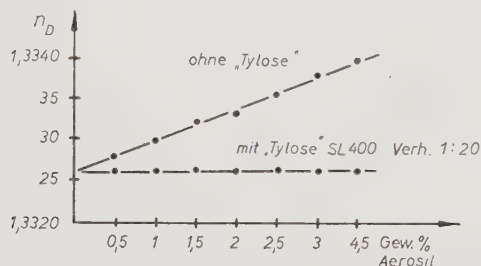


Abb. 1. Brechungsindex von Aerosil-Suspension bei 24°C mit und ohne „Tylose“-Zusatz

Die Bestimmung der Brechungsindizes der Sole erfolgte mit einem Abbéschen Refraktometer, dessen Ablesegenauigkeit $\pm \Delta n = 2 \cdot 10^{-4}$ (2) betrug. Eine größere Genauigkeit, wie sie etwa mit einem Eintauchrefraktometer erzielt wird, konnte hier nicht ausgenutzt werden, da die Trennlinie, die im Gesichtsfeld des Refraktometers die helle von der dunklen Hälfte trennt, bei kolloiden Lösungen nicht so scharf erscheint, wie bei echten Lösungen. Es war so möglich, Brechungsindizes von Solen bis zu etwa 5 Gewichtsprozenten zu messen. Darüber hinaus absorbieren die Lösungen so stark, daß eine gute Ablesung nicht mehr möglich ist.

Abb. 2 zeigt den erwarteten linearen Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Konzentration der reinen Styrofansuspension.

Wendet man nun die Beer-Landolt'sche Mischungsregel für den Brechungsindex auf unseren Fall an und nimmt man weiter an, daß bei der Herstellung des

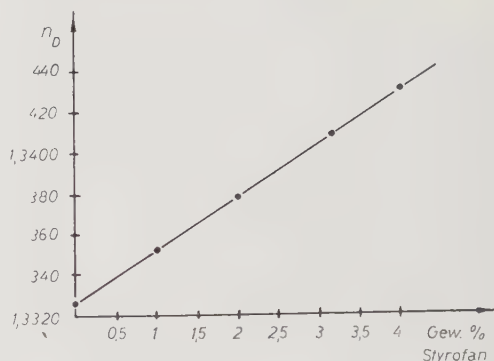


Abb. 2. Brechungsindex von Styrofan-Suspension bei 24°C

Styrofansols keine Volumkontraktion eingetreten ist, so erhält man für den Brechungsindex des Sols (3)

$$n = c \cdot d \cdot \frac{n_2 - n_1}{d_2} + n_1 \quad [1]$$

Dabei sind:

c = Gramm Kolloid auf (1-c) g Dispersionsmittel,
 d = Dichte des Sols.

n_1 = Brechungsindex des Dispersionsmittels,

n_2 = Brechungsindex der dispersen Phase,

d_2 = Dichte der dispersen Phase.

Umgeformt ergibt sich aus [1]

$$\frac{n_2 - n_1}{d_2} = \frac{n - n_1}{c \cdot d} = \text{const.} \quad [2]$$

In Tab. 1 sind die aus unseren Messungen ermittelten Werte für $\frac{n - n_1}{c \cdot d}$ in Abhängigkeit von c aufgeführt. Man sieht, inwieweit die Konstanz erfüllt ist. Als Dichte des Sols d kann mit guter Näherung 1,0 gesetzt werden. Die Dichte der Polystyrolkugeln wurde mit 1,06 angenommen. Alle Brechungsexponenten beziehen sich auf 24°C; $n_1 = 1,3326$. Wie man sieht, hat n_2 mit zunehmender Konzentration eine leicht fallende Tendenz, was vielleicht auf eine Zusammenlagerung von Teilchen bei größeren Konzentrationen schließen läßt. Der Wert liegt aber mit etwa 1,6 in der auch in der Literatur für Polystyrol angegebenen Größe.

Tabelle 1
Konzentration

$\frac{c}{\%}$	c g auf 1 g Sol	n	$\frac{n - n_1}{c \cdot d}$	n_2
1,00	0,0100	1,3353	0,270	1,618
2,00	0,0200	1,3379	0,265	1,614
3,18	0,0318	1,3409	0,261	1,608
4,00	0,0400	1,3430	0,260	1,607

*) „Tylose“ SL 400 ist die der Firma Kalle u. Co. A.-G., Wiesbaden-Biebrich, geschützte Bezeichnung für eine wasserlösliche Methylzellulose mittlerer Viskosität.

Es wurden nun 4 Styrofansuspensionen mit 1,00; 2,00; 3,18 und 4,00 Gewichtsprozenten mit steigenden Zusätzen von Methylzellulose („Tylose“ SL 400) versetzt und der Abfall des Brechungsindex gemessen. Die Suspensionen wurden vor der Messung gut umgeschüttelt. Das Ergebnis zeigt Abb. 3. Man sieht, daß der Brechungsindex der Sole bei 1 % und 2 % Styrofangehalt fast proportional mit der „Tylose“-Konzentration abnimmt. Bei 3,18 % und 4 % Styrofangehalt sind die Kurven leicht nach oben gekrümmt. Bei dem Gewichtsverhältnis 1:20 erreicht der Brechungsexponent einen Wert, der nur noch unwesentlich von dem des Dispersionsmittels abweicht. Bei den Kurven für 1 % und 2 % Styrofan steigen die Exponenten nach diesem Minimum wieder an. Es ist nun interessant, diese Kurven mit denjenigen zu vergleichen, die bei der Untersuchung des Flockungszustandes an denselben Solen erhalten wurden. Der für die spätere Diskussion gebrauchte Brechungsindex der reinen „Tylose“-Lösung ist in Abb. 4 dargestellt.

B. Flockungszustand

Bei der Untersuchung des Flockungszustandes benutzten wir ein Verfahren, das

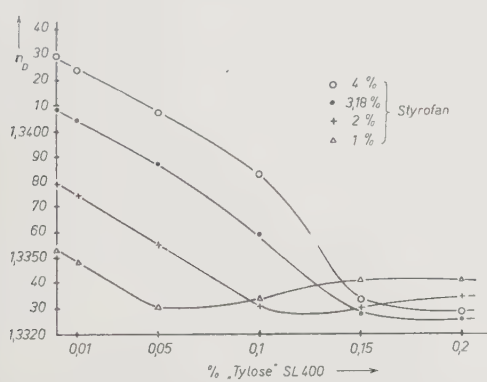


Abb. 3. Brechungsindex von 4 Styrofan-Suspensionen (1–4 Gew. %) mit steigendem „Tylose“-Zusatz bei 24°C

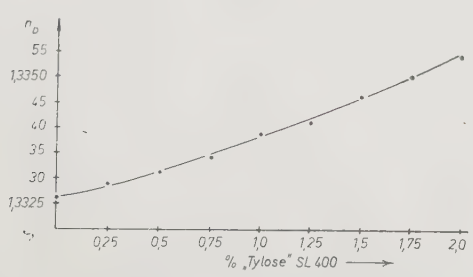


Abb. 4. Brechungsindex von „Tylose“-Lösung SL 400 bei 24°C

schon oft bei kolloidchemischen Untersuchungen dieser Art angewendet worden ist (4). Gleiche Mengen der Sole wurden mit einer kleinen Zentrifuge bei 3800 U/min 15 min lang zentrifugiert, die überstehende Lösung vom Sediment sorgfältig dekantiert und ihr Gehalt an Trockensubstanz in Gew.-% ermittelt. In Abb. 5 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.

Vergleicht man die Kurven für den Trockensubstanzgehalt (Abb. 5) mit denjenigen für den Brechungsindex (Abb. 3), so stellt man eine bis in Einzelheiten zutreffende Übereinstimmung fest. Wieder ist bei dem Verhältnis von etwa 1:20 ein wesentlicher Punkt festzustellen, in dem diesmal die Flockung am größten ist.

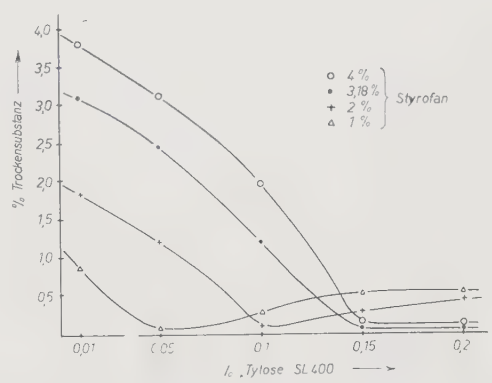


Abb. 5. Prozentualer Anteil von Trockensubstanz in der Lösung bei 4 Styrofan-Suspensionen (1–4 Gew. %) mit „Tylose“-Zusatz nach 15 min Zentrifugieren

C. Ladungszustand

Nachdem der Brechungsindex der Styrofan-Sole in dieser Weise mit dem Flockungszustand in Verbindung gebracht war, interessierte vor allem der Ladungszustand des Sols, da besonders im Hinblick auf die Kurven für 1 % und 2 % Styrofan zu vermuten war, daß eine Umladung des Sols durch „Tylose“ stattgefunden haben könnte. Zu diesem Zwecke ermittelten wir die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit u des Sols nach einer halbmikroskopischen Methode unter Verwendung einer Mikroküvette und eines Verfahrens, wie es von M. Tschapek und R. E. Ruhstaller (5) beschrieben wurde. Als Übersichtslösung verwendeten wir destilliertes Wasser. Gemessen wurde die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit an 2 Solen von 0,5 % Styrofan und „Tylose“-Zusätzen bis zu 0,1 % „Tylose“ SL 400. Die Meßergebnisse sind in Abb. 6 dargestellt.

Abb. 6 zeigt, daß die Wanderungsgeschwindigkeit des Polystyrolsols durch „Tylose“ stark herabgesetzt wird. Das Sol wird praktisch entladen, aber es erfolgt keine Umladung. Denselben Befund berichten Kling und Lange (6) in einer während der Dauer dieser Untersuchung veröffentlichten Arbeit.

Freilich ist die gemessene Wanderungsgeschwindigkeit nicht unmittelbar ein Maß für die Ladung des Teilchens, dazu dient vielmehr das sogenannte ζ -Potential, das sich aus der Geschwindigkeit unter gewissen Bedingungen (7) aus der bekannten Helmholtz - v. Smulchowskischen Formel

$$\zeta = \frac{4 n \eta u}{D}$$

berechnen läßt. Es wäre demnach auch die Zähigkeit des Dispersionsmittels zu berücksichtigen. Man kann aber bei den hier vorliegenden geringen Konzentrationen an Methylzellulose deren Einfluß auf die Zähigkeit vernachlässigen. Allenfalls hätte man die Werte über 0,5 % „Tylose“-Zusatz mit einem kleinen Aufschlag zu versehen, wovon abgesehen wurde, da diese Werte wegen der langen Laufzeiten der Sole sowieso ungenau ausfallen. Insbesondere läßt sich der exakte Ladungsnullpunkt mit der hier angewandten Methode nicht ermitteln. Bemerkenswert an dem Kurvenverlauf ist jedenfalls, daß bei etwa 0,025 % „Tylose“-Zusatz, also wieder bei einem Verhältnis 1:20, die Entladung plötzlich einsetzt.

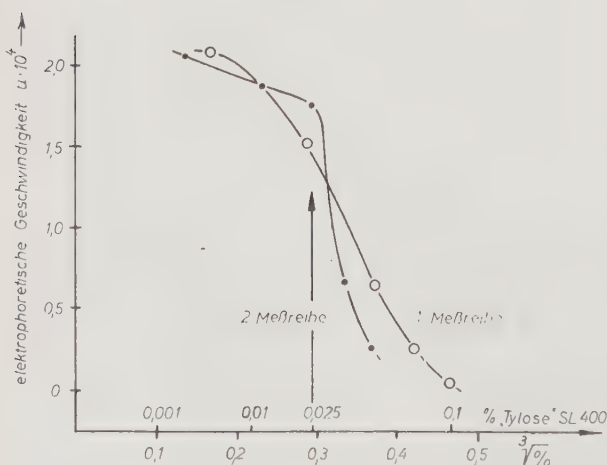


Abb. 6. Elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit einer 0,5 %igen Styrofansuspension mit „Tylose“-Zusatz

D. Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf das Grenzflächenverhalten der Methylzellulose

Bei der Betrachtung der in Abb. 3 und Abb. 5 dargestellten Zusammenhänge zwischen dem Brechungsindex bzw. dem Flockungszustand einerseits und dem prozentualen „Tylose“-Zusatz andererseits zeigt sich, daß eine bestimmte „Tylose“-Menge immer eine bestimmte Anzahl suspendierter Teilchen so beeinflusst, daß sie bei der Messung des Brechungsindex keinen Beitrag mehr geben und gleichzeitig zentrifugierbar werden. Es fragt sich, wie dieser Sachverhalt am besten zu deuten ist. Dazu zunächst einige Bemerkungen zum Aufbau des Styrofansols selbst.

Wie aus der elektronenmikroskopischen Aufnahme hervorgeht, sind die Teilchen selbst kleine Kugeln. Eine Mittelung über 100 Teilchen ergab einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 91 μ . Das Sol wird durch ein Alkylsulfonat von durchschnittlich 14 Kohlenstoffatomen Kettenlänge stabilisiert, das in einer Menge von ungefähr 2 %, bezogen auf die Polystyrolmenge, vorhanden ist.

Die allgemeine Vorstellung geht nun dahin, daß die Hauptmenge dieses Sulfonates an den Kügelchen adsorbiert ist und seine Moleküle mit ihren polaren, hydrophilen Enden in das dispergierende Wasser hineinragen. Andererseits stellt die zugefügte Methylzellulose ein Makromolekül in Lösung dar, von dem (bei „Tylose“ SL 400) folgende Daten gelten: Bei einem Grundmolekulargewicht des verätherten Glucose-ringes von 183 und einem Durchschnittspolymerisationsgrad von 450 hat man ein mittleres Molekulargewicht von etwa 82000. Die Dimensionen des Moleküls betragen 8 Å in der Breitenausdehnung und 2250 Å in der Längsausdehnung.

Unterzieht man nun die Vorgänge im Styrofansol bei steigendem „Tylose“-Zusatz einer näheren Betrachtung, so kann man wohl eine weitgehende Adsorption der Methylzellulose annehmen. Dafür spricht einmal das konstante Verhältnis von 1:20 im Flockungsmaximum, was auf einen Oberflächeneffekt schließen läßt. Zum anderen ist man aber auch in bezug auf das elektrische Verhalten (8) des „Tylose“-Moleküls der Ansicht, daß dieses in Wasser als Polyoxoniumverbindung vorliegt und daher positive Ladung besitzt. Daß die Polystyrolkugeln nicht einfach zu größeren Komplexen unter sich zusammentreten,

etwa wie bei einer langsamen Koagulation vor Erreichen des Elektrolytschwellenwertes, folgt auch daraus, daß sich bei einem bestimmten „Tylose“-Zusatz der Zustand des Sols hinsichtlich Brechungsindex und Peptisationsgrad rasch einstellt und sich auch, wie wir beobachten konnten, über viele Wochen nicht ändert. Eine Koagulationszeit ist also nicht feststellbar. Das sukzessive Flocken des Sols hätte man sich dann so vorzustellen, daß die Oberfläche der suspendierten Teilchen immer dichter mit Methylzellulose belegt wird; dabei werden diese entladen und treten zu größeren Komplexen zusammen. Die größeren Komplexe werden zentrifugierbar und liefern zum Brechungsindex keinen Beitrag mehr. Sie liegen sozusagen als Fremdkörper auf dem Meßprisma. Einen Anteil zum Brechungsindex geben nur die Teilchen, die noch als Primärteilchen vorhanden sind.

Wie sich durch eine einfache Rechnung zeigen läßt, würde die zugesetzte „Tylose“-Menge im Punkte der größten Flockung, also beim Verhältnis 1:20, etwa zu einer einfachen Bedeckung der vorhandenen Styrofanoberfläche mit Grundmolekülen ausreichen. Der Belegungsfaktor nach Jenckel (1) wäre also in diesem Punkte 1. Bei einem Radius von $r = 4,55 \cdot 10^{-6}$ cm und einer Dichte von $\rho = 1,06$ der Styrofan kugeln ist die Oberfläche von 1 g Festsubstanz

$$\frac{4\pi r^2}{\frac{4\pi}{3} \rho r^3} = \frac{3}{r \cdot \rho} = \frac{3}{4,55 \cdot 10^{-6} \cdot 1,06} = 6,2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{g} = 62 \text{ m}^2/\text{g}$$

Auf diese Fläche entfallen $g = 0,05$ g „Tylose“, das sind:

$$\frac{g L}{M} \text{ Makromoleküle}$$

$$\begin{aligned} L &= \text{Loschmidt-Zahl} = 6,02 \cdot 10^{23} \\ M &= \text{Molekulargewicht} = 82\,000 \end{aligned}$$

in Zahlen:

$$\frac{0,05 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{82\,000} = 3,65 \cdot 10^{17}$$

Makromoleküle, also hat ein Molekül die Fläche von $1,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 = 17\,000 \text{ \AA}^2$ zur Verfügung.

Andererseits hat aber nach den oben angegebenen Dimensionen das „Tylose“-molekül eine Fläche von $8 \times 2250 = 18\,000 \text{ \AA}^2$, also in der Tat nahezu denselben Wert.

Auf Grund der Konstitution der Methylzellulose, deren Äthergruppen mehr oder weniger gleichmäßig längs des gesamten

Moleküls verteilt sind, ist zu erwarten, daß sich die einzelnen Makromoleküle bei der Adsorption an festen Grenzflächen flach anschmiegen, daß sie sich also nicht, wie z. B. Seifen, senkrecht dazu stellen (9). Die obige Rechnung scheint dies für Styrofan im Zustand der maximalen Flockung zu bestätigen. Ob eine weitere Beladung der Teilchen mit Methylzellulose unter schlaufenartige Befestigung möglich ist, konnte bisher nicht entschieden werden.

Geht man mit dem „Tylose“-Zusatz wesentlich über diesen Punkt maximaler Flockung hinaus, so schiebt sich der Überschuß zwischen die locker gepackten Bausteine der geflockten Komplexe, wobei zum Teil die ursprünglichen Teilchen, aber mit „Tylose“-Hülle, zurückgebildet werden.

Für diese Annahme spricht, daß sich das Sediment vor Erreichen des Flockungsmaximums fest haftend, nach dem Überschreiten jedoch weich und voluminös absetzt. Die neugebildeten Teilchen sind praktisch ohne Ladung, schweben aber trotzdem gut, da sie sich in ihrer Dichte nur wenig von 1 unterscheiden. Daß nicht etwa der geringe Anstieg der Zähigkeit der Suspensionen mit höherem „Tylose“-Zusatz eine vollständige Sedimentierung verhindert hat, folgt aus dem analogen Anstieg des Brechungsindex, der darauf hindeutet, daß wieder Primärteilchen in der Lösung sind. Ein Blick auf Abb. 4 zeigt nämlich, daß der „Tylose“-Überschuß allein den Anstieg des Brechungsindex nicht verursachen kann.

Ob die Adsorption der Methylzellulose im Sinn einer Austauschadsorption (10) vor sich geht, das heißt also, ob die Sulfonatmoleküle von den Methylzellulosemolekülen verdrängt werden oder ob eine mehr valenzmäßige Bindung der Methylzellulose mit den Sulfonatmolekülen stattfindet, könnte vielleicht durch eine Messung der Oberflächenspannung geklärt werden. Denn, wenn das Sulfonat in der Lösung erscheint, müßte es sich als stark kapillaraktives Netzmittel in der Oberflächenspannung bemerkbar machen.

Die Tatsache, daß eine Umladung der Teilchen nicht erfolgt, läßt sich wohl am besten so erklären, daß eine ausgesprochen positive Ladung auf dem „Tylose“-Molekül nur so lange vorhanden ist, wie eine entsprechende negative Gegenladung die positive Ladung sozusagen induziert (6). Im vorliegenden Falle hätte man für eine komplette Absättigung aller Sulfonationen mit

einem „Oxonierungsgrad“ (11) von etwa 16 % zu rechnen. Das heißt also, 16 % aller vorhandenen Äthersauerstoffe wären mit einer positiven Ladung behaftet. Dabei sind pro „Tylose“-Grundmolekül 1,5 Äthersauerstoffe zugrunde gelegt; für das Flockungsmaximum ist ein Gewichtsverhältnis von 2 g Sulfonat zu 5 g „Tylose“ SL 400 angenommen. (Bei einem Molekulargewicht des Sulfonates von 300 und einem Grundmolekulargewicht von 183 des verätherten Glukoseringes würde bei einem Oxonierungsgrad von 100 % ein Verhältnis von $300 \times 1,5$ g Sulfonat zu 183 g „Tylose“ oder von 2 g Sulfonat zu 0,8 g „Tylose“ vorliegen.)

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß die Adsorption der „Tylose“ nicht etwa von der Anwesenheit des Sulfonates allein abhängt. Wie eingangs erwähnt, haben wir ähnliche Erscheinungen auch an ganz anders gearteten Suspensionen festgestellt. Es erscheint uns aussichtsreich, das einfache Verfahren, über den Brechungsindex Einblick in die Peptisationsverhältnisse zu erhalten, auszubauen und auch auf das Gebiet der Emulsionen zu übertragen.

Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen (Herrn Dr. Hengstenberg) sind wir für die Überlassung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. Stawitz danken wir für zahlreiche Anregungen und seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Über die Einwirkung von Methylzellulose auf Polystyrol wurden einige Beobachtungen mitgeteilt. Der Brechungsindex der Sole erwies sich dabei als guter Indikator des Peptisationszustandes. Zur Aufklärung des Ladungszustandes der Teilchen wurde ihre elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit gemessen. Es zeigte sich, daß im Gebiet der größten Flockung der Sole der Brechungsindex ein Minimum erreicht und ein steiler Ladungsabfall erfolgt. Dieser Punkt liegt bei einem Gewichtsverhältnis von 1:20. Die Erscheinungen wurden auf eine Adsorption der Methylzellulose zurückgeführt und errechnet, daß bei einem Verhältnis von 1:20 der „Tylose“-Zusatz gerade zu einer einfachen Bedeckung der Styrofoanoberfläche mit Grundmolekülen ausreicht und bei Absättigung aller Gegenladungen ein Oxonierungsgrad von 16% vorliegt.

Literatur

- 1) Jenckel, E. und B. Rumbach, Z. El. Ch. **55**, 612 (1951).
- 2) Littmann, H., Zeiss Nachr. 2. Folge 248 (1938).
- 3) Dumanski, A. und B. S. Putschkowski, Kolloid-Z. **48**, 338 (1929).
- 4) Buzagh, A. v., Kolloid-Z. **48**, 33 (1929).
- 5) Tschapek, M. und R. E. Ruhstaller, Kolloid-Z. **121**, 74 (1951).
- 6) Kling, W. und H. Lange, Kolloid Z. **127**, 19 (1952).
- 7) Overbek, J. Th. A., Kolloid-Z. **54**, 287 (1943).
- 8) Wurzschnitt, B., Z. analyt. Chem. **130**, 105 (1950).
- 9) Weitzel und Mitarb., Kolloid-Z. **127**, 110 (1952).
- 10) Lottermoser, A.: Kurze Einführung in die Kolloidchemie (Dresden 1944), S. 125.
- 11) Wurzschnitt, B., l. c., 122.

Aus dem Chemischen Laboratorium (Technisches Sekretariat) der Metallgesellschaft A. G., Frankfurt/M.

Über die verstärkende Wirkung von Gummifüllstoffen*)

Von F. Schytil und R. Volpers

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Februar 1953)

Die mechanischen Eigenschaften einer Gummimischung lassen sich durch die Zugabe von fein dispersem Ruß stark verbessern. Ein ungefülltes Vulkanisat ist zwar sehr elastisch, aber für viele praktische Anwendungen zu leicht dehnbar und zu weich. Durch die Rußfüllung wird jedoch der Elastizitätsmodul, die Reißfestigkeit, die Kerzbähigkeit, die Härte und der Abriebwiderstand vergrößert. Neben Ruß kennt man noch eine Reihe von anderen Stoffen, meist Silikate oder Oxyde, welche ebenfalls

in fein disperser Form, d. h. mit Teilchendurchmessern zwischen 0,02 und 0,1 μ eine ähnlich verstärkende Wirkung ausüben.

Seit der grundlegenden Arbeit von Wieand (1) ist man sich darüber klar, daß die Aktivität dieser Füllstoffe, vermöge ihrer großen Oberfläche, durch Adsorptionskräfte verursacht wird. Meist nimmt man an, daß die Kettenmoleküle des Kautschuks an den Füllstoffpartikeln haften und dadurch in ihrer Beweglichkeit beim Dehnen gehemmt werden. Erst beim Zerreißen werden diese Haftstellen gelöst. In den letzten Jahren haben jedoch E. Guth (2, 3) sowie J. Kruse (4) auf Grund von Viskositätsmessungen, bzw. spannungsoptisch verfolgten Zug-Dehnungs-, sowie Re-

*) Auszug aus der Diplomarbeit von R. Volpers, „Eine thermodynamische Analyse von technischen Gummimischungen“, 1. 8. 51, Univ. Frankfurt, ausgeführt im Chemischen Laboratorium der Metallgesellschaft Ffm.

laxationsmessungen gefunden, daß man, an Stelle des starren Haftens, während des Dehnens ein Abgleiten der Kautschukmoleküle an den Füllstoffpartikeln mit wechselnden Haftstellen annehmen muß. In folgenden wird nun versucht, diese Vorstellung durch Experimente weiter zu stützen und eine anschauliche Modellvorstellung für die Verstärkung zu entwickeln.

Bekanntlich setzt sich der zum Dehnen erforderliche Zug aus zwei Termen zusammen, da sich hierbei sowohl die innere Energie als auch die Entropie ändert. Der Zusammenhang ist durch die sogenannte Wiegand-Snydersche Gleichung (5) gegeben:

$$\nu - \left(\frac{\partial u}{\partial l}\right)_T - T \left(\frac{\partial s}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial l}\right)_T + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_l \quad [1]$$

Ungefüllter Gummi, vor allem wenn er nur schwach vulkanisiert ist, zeigt nur sehr kleine $(\partial u/\partial l)_T$ -Werte und nähert sich dem ideal-gummielastischen Zustand, welcher durch $(\partial u/\partial l)_T = 0$ charakterisiert ist. Bei gefülltem Gummi werden nun, wenn sich die Kautschukmoleküle beim Dehnen relativ zu den Füllstoffteilchen bewegen sollen, durch das Wechseln der Adsorptionsstellen größere Änderungen der inneren Energie und auch der Entropie auftreten müssen.

Es schien daher für einen Einblick in den Mechanismus der Füllstoffwirkung eine Chance zu bestehen, wenn man die Größen $(\partial u/\partial l)_T$ und $(\partial s/\partial l)_T$ möglichst in Abhängigkeit von der Teilchengröße des Füllers messen würde. Eine solche thermodynamische Analyse ist schon öfters, aber nur für ungefüllten Gummi, z. B. von W. Hauk und W. Neumann (6), durchgeführt worden. Man mißt bei verschiedenen konstant gehaltenen Dehnungen die Abhängigkeit des Zuges von der Temperatur und kann dann nach Gleichung [1] bei bekanntem $\bar{x}$ und $(\partial p/\partial T)_l$, $(\partial u/\partial l)_T$ und $(\partial s/\partial l)_T$ berechnen.

Schwieriger war es, einen Füllstoff zu erhalten, der bei konstant bleibender Struktur in verschiedenen Teilchengrößen eingesetzt werden konnte. Es gelang aber, nach einigen Vorversuchen Aluminiumoxyd mit vier verschiedenen Teilchengrößen in dem zur Erzielung reproduzierbarer Gummimischungen notwendigen Kilogrammmaßstab herzustellen.

Zu diesem Zweck wurde Aluminiumpulver in Form einer Metallstaubflamme mit geringem Luftüberschuß verbrannt. Der gebildete Aluminiumoxydrauch zeigte ein

großes Teilchengrößenintervall mit dem Schwerpunkt um $0,05 \mu$. Der heiße Rauch wurde über hintereinander angeordnete gekühlte Walzen geführt. Da nach Cawood (7) Aerosolteilchen mit Durchmessern kleiner als die freie Weglänge des Trägergases im Temperaturgefälle um so schneller wandern, je größer ihr Durchmesser ist, schieben sich anfangs bevorzugt die groben Teilchen ab, während die feinsten nach der Kühlstrecke noch im Trägergas verblieben und mit Hilfe eines Stofffilters aufgefangen wurden.

Der kondensierte Rauch bestand aus kugelförmigen Teilchen, wie die elektronenmikroskopische Aufnahme der Abb. 1 zeigt. Röntgenanalysen ergaben eine über alle vier Fraktionen einheitliche Zusammensetzung aus einem Gemisch von β - und ξ - Al_2O_3 . Die Größe der Elementarkristalle betrug durchweg $0,017 \mu$. Sedimentationsanalysen der in Wasser aufgeschlämmten Fraktionen zeigten zwar nach 3000 Stunden nur unvollständiges Absitzen, bestätigten aber die Reihenfolge bezüglich ihrer Teilchengröße. Auch die Auszählung von elektronenoptischen Aufnahmen ergab, selbst bei der Zählung von 2000 Teilchen jeder Fraktion, noch kein reproduzierbares Bild der Teilchengrößenverteilung. Immerhin zeigte sich, daß die häufigsten Durchmesser zwischen $0,03$ und $0,06 \mu$ lagen und daß die mittleren Durchmesser der einzelnen Fraktionen um etwa $0,005 \mu$ differierten*). Das Schüttgewicht der feinsten Fraktion betrug 120 g/l , während die größte ein Schüttgewicht von 200 g/l hatte.

Unter einheitlichen Bedingungen wurden auf einer Laborwalze Gummimischungen nach folgendem Rezept hergestellt:

Gewichtsteile:	
Naturkautschuk	100
Schwefel	3
Vulkacit D und DM	je 1
Zinkoxyd	5
Füllstoff	90
Wollfett	4
Magnesia usta schwer	2

Alle Proben wurden gleichmäßig vulkanisiert.

Abb. 2 zeigt einen elektronenoptisch aufgenommenen Abdruck eines Schnittes durch eine der Gummiproben, und man er-

*) Für die Durchführung der röntgenographischen und elektronenoptischen Untersuchungen möchten wir Herrn Dr. A. Durer auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

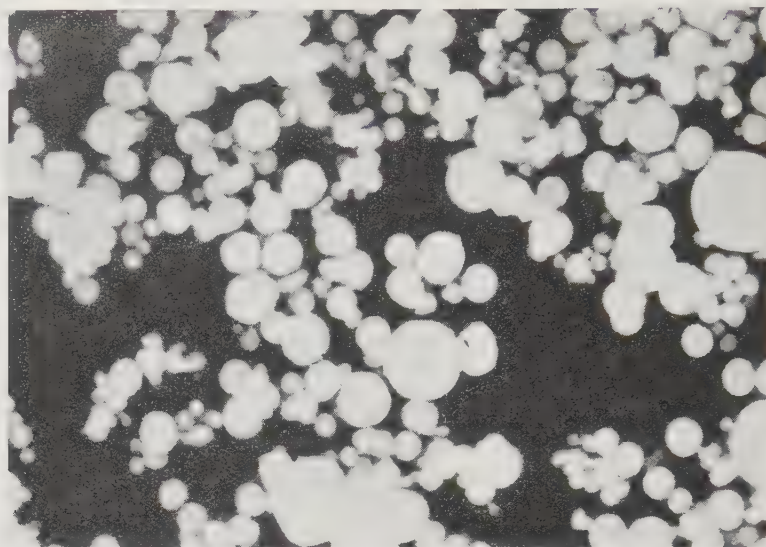


Abb. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme der aus kondensiertem Al_2O_3 -Rauch bestehenden Füllstoffpartikel. Maßstab 100 000 : 1

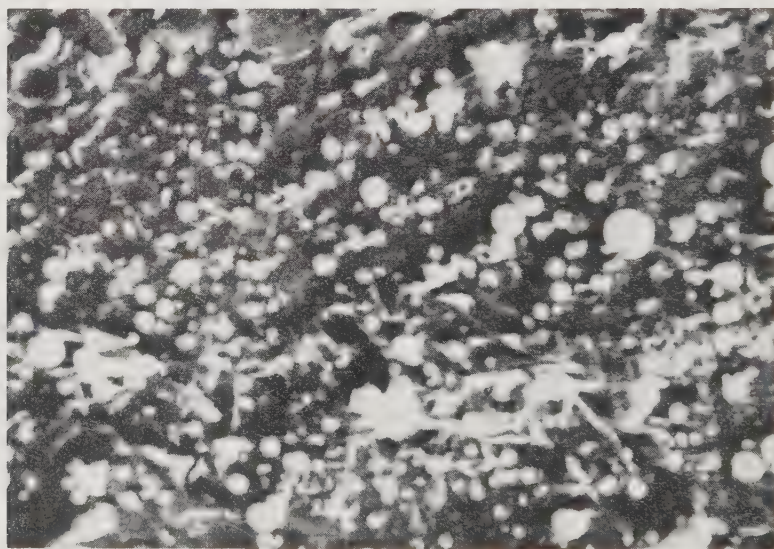


Abb. 2. Lackabdruck eines Schnittes durch die Gummimischung. Elektronenoptisch 25 000 : 1

kennt, daß die Füllstoffteilchen gleichmäßig verteilt waren.

Die Diagramme der Abb. 3 zeigen die Ergebnisse der üblichen technologischen Prüfung. Da ein exakter Wert für den mittleren Teilchendurchmesser nicht ermittelt werden konnte, ist die Abszisse, den vier Fraktionen entsprechend, lediglich schematisch eingeteilt worden. Reißfestigkeit, Bruchdehnung und die Kerbzähigkeit werden um so geringer, je größere Füllstoffteilchen eingesetzt werden. Modul, Härte und Prallelastizität vergrößern sich aber inter-

essanterweise mit wachsendem Teilchendurchmesser.

Die Aufnahme der Zug-Dehnungs-Temperatur-Diagramme wurde in einer Apparatur durchgeführt, welche nach dem Prinzip des Dynamodilatometers von E. Wöhlich (8) gebaut wurde. Es wurden Gummiringe mit 52,6 mm innerem Durchmesser, einer Breite von 2 und einer Dicke von 6 mm verwendet, welche über Rollen ausgespannt waren. Der Zug wurde auf eine starke Feder übertragen, deren Längenänderung mittels eines Spiegels und Licht-

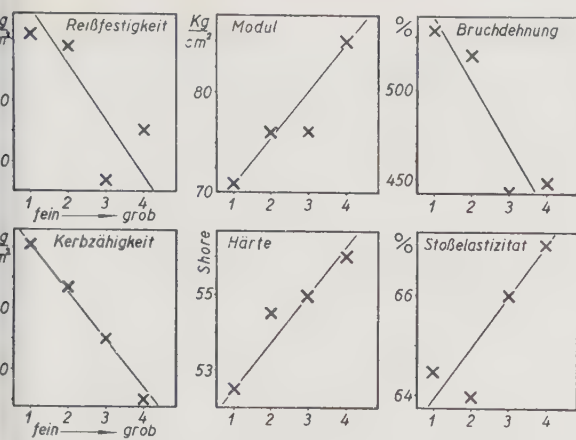


Abb. 3. Technologische Kennwerte der mit Füllstoff verschiedener Teilchengröße hergestellten Gummimischungen

zeigers gemessen werden konnte. Die Probe befand sich in einem Luftthermostaten, welcher Temperaturen zwischen -20 und

90° C einzustellen gestattete. Die Messung erfolgte so, daß die Probe bei der tiefsten Temperatur langsam auf die gewünschte Dehnung gebracht wurde, dann wurde die Temperatur langsam erhöht und der jeweilige Zug abgelesen. Schließlich wurde wieder abgekühlt und weiter gedehnt und dieses Spiel im selben Tempo bis zu den höchst erreichbaren Dehnungen wiederholt.

Durch das langsame Verfahren ergaben sich viel geringere Spannungswerte und Reißfestigkeiten als bei der technologischen Prüfung. Abb. 4 zeigt in einer Diagrammfolge das Ergebnis, und zwar für verschiedene Temperaturen die Ausdrücke $\frac{\partial u}{\partial l}_T$ sowie $T(\frac{\partial s}{\partial l})_T$ in Abhängigkeit von der jeweiligen Dehnung. Tatsächlich treten beachtliche $(\frac{\partial u}{\partial l})_T$ -Werte auf. Hauk und Neumann (l. c.) haben z. B. für ungefüllte Gummiprüben bei 120 % Dehnung Werte um 1,0—1,6 kg/cm² ge-

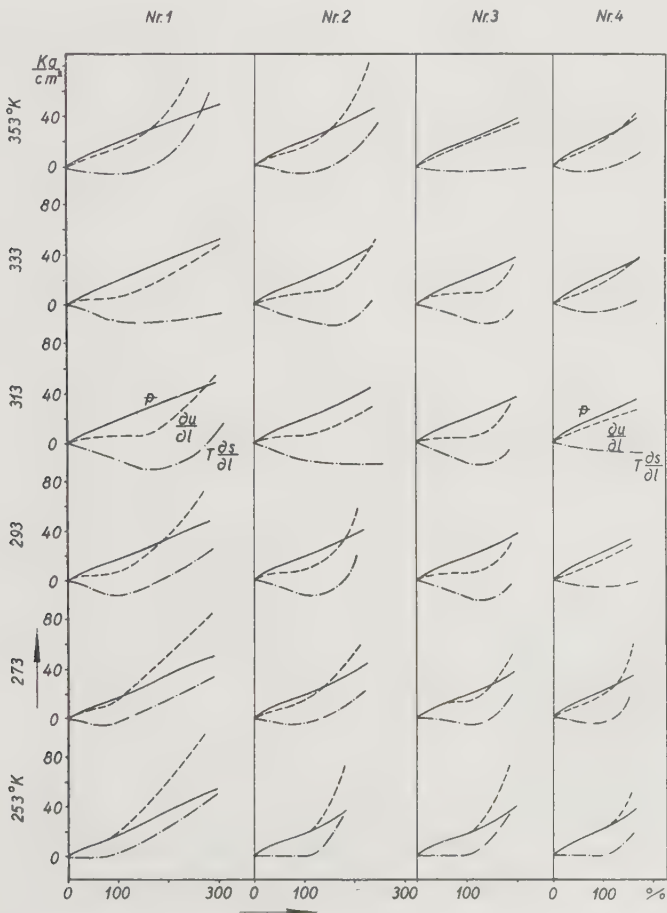


Abb. 4. Thermodynamische Analyse von 4 Gummimischungen. Die Teilchengröße des Füllstoffes vergrößert sich in der Reihenfolge von Nr. 1 bis Nr. 4

funden, während sich bei den gefüllten Proben bei 293° K und derselben Dehnung 9—22 kg/cm² ergaben. Einzelne Werte von $(\partial u/\partial l)_T$ sowie von $(\partial s/\partial l)_T$ sind in Abb. 5 wieder über die schematische Teilchengrößenabszisse aufgetragen. Hieraus kann man erkennen, daß $(\partial u/\partial l)_T$ mit der Teilchengröße anwächst, während $(\partial s/\partial l)_T$ kleinere negative Werte annimmt. Grobe Teilchen verstärken also vorwiegend durch Erhöhung der inneren Energie, während feinere Teilchen das Entstehen hoher negativer Entropie-Terme begünstigen.

Zur Diskussion der Ergebnisse geht man zweckmäßig von dem in Abb. 6 dargestellten Modell aus. Unter a) ist zunächst ein Ausschnitt aus einer gefüllten Kautschukprobe im ungedehnten Zustand, natürlich stark schematisiert, dargestellt. Die ohne

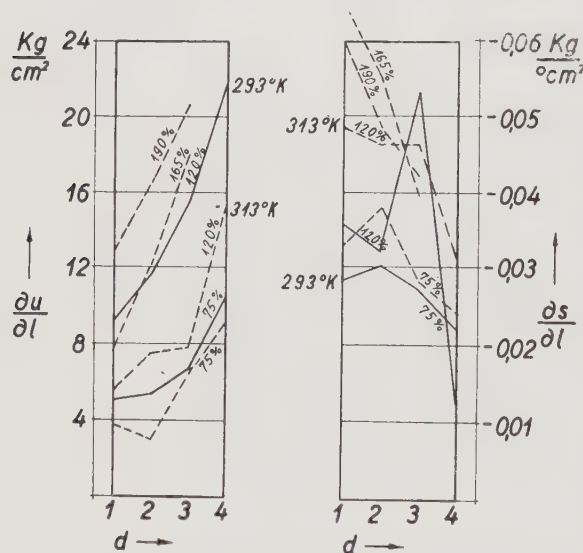


Abb. 5. $(\partial u/\partial l)_T$ und $(\partial s/\partial l)_T$ in Abhängigkeit vom Durchmesser der Füllstoffteilchen

die verknüpfenden Schwefelatome eingezeichneten Kautschukmoleküle haften an den durch Kreise gekennzeichneten Stellen der Füllstoffpartikel. Würden sie während des Dehnens unverändert an diesen Punkten adsorbiert bleiben, so könnten nur die zwischen den einzelnen Teilchen liegenden Abschnitte gedehnt werden, und man würde schon bei geringen Dehnungen zu dem ziemlich unwahrscheinlichen Bild b) kommen. Man wird vielmehr annehmen müssen, daß die Füllstoffteilchen ausweichen und zum Teil in Dehnungsrichtung weggleiten, um immer einigermaßen gleichmäßig verteilt zu bleiben. Hierbei werden auch die Adsorptionsstellen gewechselt, wie es ja die hohen $(\partial u/\partial l)_T$ -Werte gezeigt haben. Durch diese einfache Modellbetrachtung wird also bereits eine Beweglichkeit zwischen Füllstoffteilchen und Kautschukmolekülen nahegelegt, wobei aber nicht nur ein Abgleiten der Kautschukmoleküle, sondern auch eine Bewegung der Füllstoffteilchen selbst angenommen werden muß. Die Zunahme des Energieterms mit der Partikelgröße läßt sich weiterhin durch eine einfache Abschätzung verstehen. Nimmt man beispielsweise an, daß das die Füllstoffteilchen umgebende Kautschukmolekülnetzwerk als zähe Flüssigkeit beschrieben werden kann, so läßt sich die zur Bewegung der Teilchen aufzuwendende Arbeit mit Hilfe des Stokes'schen Gesetzes berechnen.

Da die Zahl der sich verschiebenden Teilchen den sich insgesamt in der Einheit des Querschnitts befindlichen N Teilchen und auch die relative Verschiebung gegenüber den Kautschukketten der Dehnung dl proportional sein werden, ergibt sich für die aufzuwendende Arbeit bzw. für den Zuwachs an innerer Energie:

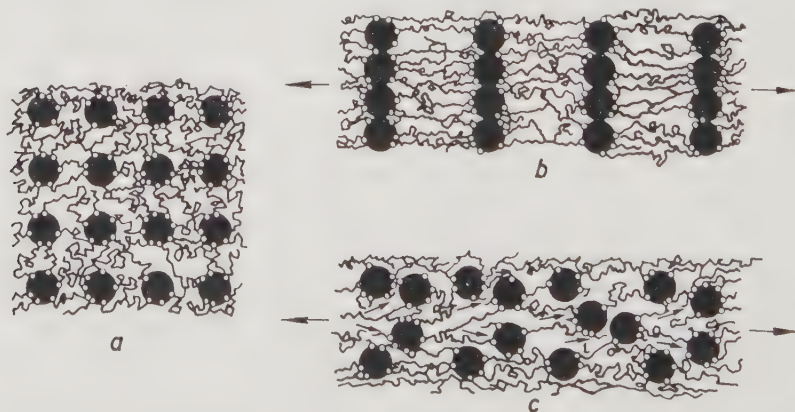


Abb. 6. Schematisiertes Modell einer gefüllten Gummimischung, a) im ungedehnten Zustand, b) bei 100 % Dehnung und starren Haftstellen, c) bei 100 % Dehnung und abgleitenden Füllstoffteilchen

$$du \sim 6 r \pi \eta v N dl \quad [2]$$

Hierbei bedeutet v die Dehnungsgeschwindigkeit und η die das Haften und Abgleiten symbolisierende Zähigkeit des Mediums. Nun muß aber noch ausgedrückt werden, daß die einbettenden Kautschukmoleküle nicht mit einer inkompressiblen Flüssigkeit verglichen werden können. Größere Füllstoffpartikel müssen die umgebenden Kautschukfadenmoleküle weiter ausbiegen, und man darf vielleicht annehmen, daß diese Deformation zu einer Abhängigkeit vom verdrängten Volumen, also $\eta \sim r^3$ führt. Setzt man diese in Gleichung [2] ein und berücksichtigt, daß $N \sim r^{-2}$, so ergibt sich

$$du \sim r^2 v dl,$$

also ein mit wachsender Teilchengröße ansteigender Energieterm.

Es ist nun auch einzusehen, daß die schwer beweglichen großen Teilchen leichter dazu neigen werden, in eine dem Bilde b) entsprechende Verteilung zu kommen, wodurch eine Schwächung der Kautschukketten eintritt und die Bruchdehnung abnimmt. Durch das Abgleiten der Füllstoffteilchen an den Fadenmolekülen werden diese sozusagen glattgestrichen und kommen in einen höheren Ordnungszustand. Dieser Effekt wird von der Beweglichkeit der Teilchen und von geringem mittleren Abstand abhängen. Kleinere Teilchen werden also beim Dehnen in höherem Maße ordnend auf die Kautschukmoleküle wirken und entsprechend hohe negative Entropiewerte ergeben.

Neben den im Verlauf dieser Arbeit gefundenen Ergebnissen lassen sich z. B. auch die Ergebnisse von Schoon und Koch (9), daß kantige Teilchen eine Erhöhung des Moduls, aber eine Abnahme der Bruchdehnung bewirken, zwanglos durch die verminderte Beweglichkeit gegenüber glatten Teilchen erklären. Diese verminderte Beweglichkeit kann natürlich durch die verstärkte Adsorption an den „aktiven Zentren“, den Ecken von hexagonalen Rußpartikeln, auf welche Behre (10) hingewiesen hat, verursacht werden.

Gleichfalls können die röntgenographischen Ergebnisse von Gehman und Field (10) über den früheren Eintritt des Kristallisierens bei gefülltem Kautschuk durch den ordnenden Effekt der abgleitenden Füllstoffpartikel verstanden werden.

Zusammenfassung

Mit feindispersen Aluminiumoxyd verschiedener Körnung als Füllstoff wurden Gummimischungen hergestellt und die Änderung ihrer inneren Energie und ihrer Entropie beim Dehnen gemessen. Es zeigte sich eine Abhängigkeit dieser thermodynamischen Größen von der Teilchengröße des Füllstoffes. Die Änderung der inneren Energie verlief symmetrisch mit der Teilchengröße, während feine Teilchen hohe negative Entropie-terme hervorriefen, welche mit wachsender Teilchengröße geringere absolute Beträge annahmen.

Diese Erscheinungen lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß sich die Füllstoffteilchen beim Dehnen innerhalb des einbettenden Kautschukmolekül-Netzwerkes bewegen. Grobe Teilchen setzen dieser Bewegung großen Widerstand entgegen und geben dadurch Anlaß zu den hohen Werten für die Änderung der inneren Energie. Feine Teilchen lassen sich leichter verschieben und wurden durch diese Bewegung auf die Kettenmoleküle ordnend und verursachen hauptsächlich dadurch die Verstärkung der Gummimischung.

Literatur

- 1) Wiegand, W. B., *Canad. Chem. Journ.* **4**, 160 (1920); *Ind. Eng. Chem.* **17**, 623 und 939 (1925); *Trans. I. R. I.* **1**, 148 (1925/26).
- 2) Guth, E., *Appl. Physics* **16**, 20 (1945).
- 3) Guth, E., *Rubber Chem. Technol.* **23**, 635 (1950).
- 4) Kruse, J., *Kolloid-Z.* **122**, 65 (1951).
- 5) Wiegand, W. B. und J. W. Snyder, *Trans. I. R. I.* **10**, 234 (1934).
- 6) Hauk, W. und W. Neumann, *Z. physik. Chemie* **182**, 285 (1938).
- 7) Cawood, W., *Trans. Farad. Soc.* **32**, 1071 (1936).
- 8) Wöhlisch, E., *Kolloid-Z.* **100**, 156 (1942).
- 9) Schoon, Th. und H. W. Koch, *Kautschuk* **17**, 1 (1941).
- 10) Gehman, S. D. und J. E. Field, *Ind. Eng. Chem.* **32**, 1401 (1940).

From the Department of Coal Gas and Fuel Industries with Metallurgy, University of Leeds, England

An Electron-Microscopic Study of the Colloidal Structure of Coal Tars

By A. K. Sarkar, B. Sc., B. Sc. (Tech), PhD.

With 7 illustrations

(Received Nov. 6, 1953)

Coal tars are distilled to produce refined tars and pitches, which are extensively used for the maintenance and construction of roads, for roofing and waterproofing purposes, as binders in fuel briquettes and carbon electrodes, and for other important industrial purposes. The maintenance of these outlets, which are of primary importance to the tar distilling industry, probably depends largely upon a clear understanding of the physical structure and composition of coal tar and pitch. Despite the improvements which have taken place in the methods of preparation and use during the past twenty years, very little information exists on its physical and chemical constitution. Such information is, however, essential to an understanding of the changes occurring in tar during its manufacture and use if further improvements are to be made in its performance as a binding material, etc.

Recent investigations have proved almost conclusively that tar is a colloid. Nellensteyn (1), one of the earliest and most successful investigators in this field, observed the Tyndall Effect (light scattering) in solutions of tar and at dilutions up to 1 in 30,000, and also found ultra-microscopic particles in Brownian movement in solutions of both bitumen and tar. He also attaches great significance to the number of visible particles in a given volume of tar, and considers that tar is a sol-type dispersion of the more infusible resins of high carbon-hydrogen ratio as units of colloidal dimensions in a continuous oily medium. Many authors (2, 3, 4, 5) have also studied the viscosity of tars and bitumen, and quote the anomalous viscosity exhibited by them as evidence of their colloidal nature.

The essential characteristic of the colloidal state is the existence of particles which are larger than molecules, but not large enough to be seen in the microscope, although it is difficult to distinguish on the one hand between colloidal solutions and true solutions in which the solute is molecularly dispersed and, on the other hand, between colloidal systems and emulsions and pastes in which droplets or solid

particles of microscopic size are dispersed in a second liquid phase. These sub-microscopic particles are known as "micelles". Crude tar contains both water droplets and particles of carbonaceous matter of microscopic size. In the preceding paragraph the evidence for the colloidal nature of tar has been listed and a strong case has been made. If we accept the theory, our next concern is with the size and structure of micelles.

In the present work an attempt has been made to study the size and shape of the micelles of various tars by means of the electron microscope. Dickinson (6), using a linear magnification of 15,000, observed micelles in Venezuelan bitumen and in filtered tars. Nellensteyn (7), however, has studied the dispersions of tar in nitrobenzene microscopically and, by counting the number of visible particles, classified the tars regarding their binding power. The micron count, however, does not reflect much on the physical structure of tars, especially vertical retort and low temperature tars, as many tars do not show many such particles to make the results of any great significance. In an attempt to clarify this problem, a few different types of tars have been examined electron-microscopically, and the shape and size of representative micelles determined with a degree of accuracy, enough to enable us to classify the tars according to their shapes or sizes. Tar micelles show a marked degree of difference in size and structure according to the nature of their formation.

Experimental.

The difficulty in examining coal tar with the aid of electron-microscope is that it is extremely difficult to obtain a film of tar thin enough to give a reasonable picture. The method of incorporating a certain proportion of (about 5%) surface active agents was also tried but was not very successful for all tars. The alternative was, therefore, to get them dispersed in a solvent which, according to the present knowledge of the physical nature of coal tar, modified the nature of the micelle in the least. Nellensteyn (8) observed earlier that



Fig. 1. Horizontal Retort Tar (45,000:1)



Fig. 2. Coke-Oven Tar (45,000:1)

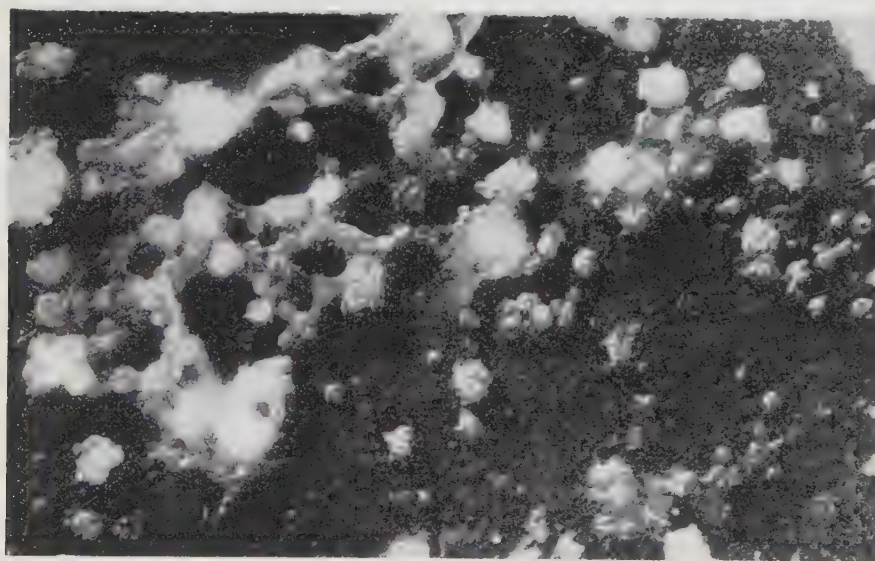


Fig. 3. Oldbury-Producer Gas Tar (30,000:1)

solvents having a surface tension below a certain critical value have an effect of coagulating the colloidal particles of bitumen and tars. In case of most of the coal tars, the critical value was found to be 34 dynes per cm. Nellensteyn also found nitrobenzene to be a good solvent in his examination of tars by means of ordinary and ultra-microscope. It was, therefore, decided

to use nitrobenzene as the solvent for the present investigations.

In all cases, a one per cent (by volume) dispersion of crude tar was made in nitrobenzene. The dispersion was then filtered through a Whatman No. 1 filter paper. A drop of this filtered sample was then put on the grid (with a supporting film), and the solvent evaporated on a hot plate. It was



Fig. 4. Pilkington-Producer Gas Tar (30,000:1)



Fig. 5. Pilkington-Producer Gas Tar (7,500:1)

found necessary to use a supporting film of silica as nitrobenzene dissolved the formvar or microcellulose films. It was also found necessary to expose the grid with the supporting film to the electron beam before putting the sample on it, as otherwise the film had a tendency to break. Representative parts of each film were then photographed and compared. In most cases a better picture was obtained on shadowing the films. The shadowing was done with gold and palladium. The instrument used was a "Philips" one and most of the pic-

Table I

	Approximate Dimensions of micelles	
	(average length and breadth)	
	of the order of	
1. Horizontal retort tar	2 μ	13 μ
2. Coke-oven tar	2 μ	$\times$ 1 μ
3. Vertical retort tar	0.5 diameter and smaller	
4. Producer-gas tars		
a) Oldbury	0.4 μ diameter	
b) Pilkington	0.1 μ diameter	
c) Hoffmann	0.6 μ $\times$ 0.4 μ	

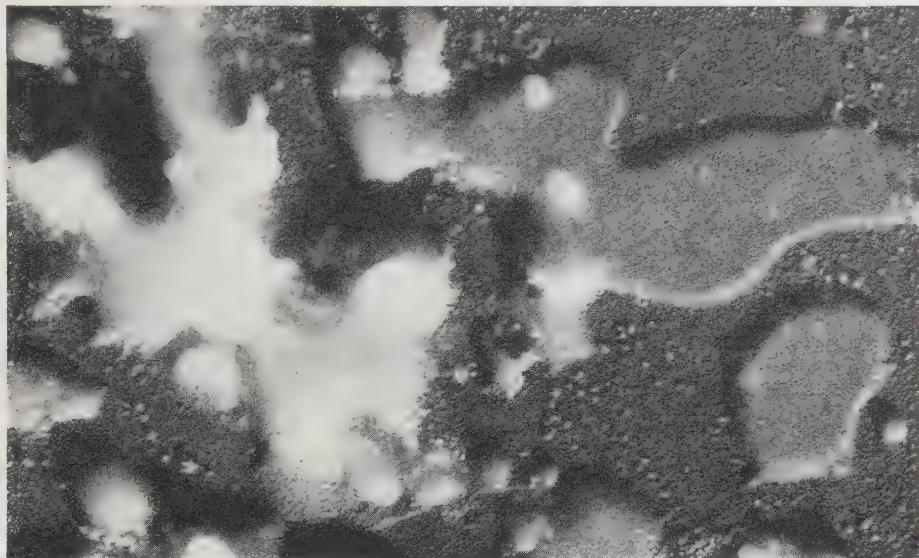


Fig. 6. Hoffmann-Producer Gastar (30,000:1)



Fig. 7. Vertical Retort Tar (10,000:1)

tures were taken at 80-100 KV. The plates show the structures of different types of tar micelles, and the following table shows the difference in their size.

Discussion.

The micrographs selected for discussion and reproduced here are to be regarded as typical of the specimens in question, and results deduced from their examination are based on this assumption.

The superficial appearance of the various tars examined is similar except for the

Hoffmann producer-gas tar. All the photographs show a well defined and regularly dispersed particle structure. In the case of horizontal retort and coke-oven tars, the particles or micelles are comparatively large and their density (defined as number of particles per unit area) is relatively low. Vertical retort tars and producer-gas Tars have a relatively large number of smaller micelles. Hoffmann producer-gas tar has a high water content (about 22 %) and thus gives the impression of being an emulsion instead of possessing a definite particle structure.

Nellensteyn (7) found that the horizontal retort and coke-oven tars, especially the former, possessed a large number of 'microns' i. e., particles visible with the aid of an ordinary microscope at a magnification of about 400, whereas the vertical retort and producer-gas tar were found to be possessing very few microns or mostly none at all. The former types of tars had better binding properties than the latter. This led Nellensteyn to suggest that tars having a larger micron number (i. e., number of particles per cmm. visible through ordinary microscope), have better binding properties for briquettes or as road binders.

On close examination of the micrographs it would be seen that, in the case of horizontal retort or coke-oven tars, the particles are similar in shape to those of vertical retort tars, but in the former case the particles are agglomerates of a number of smaller ones. If these agglomerates are re-

sponsible in giving the tars the binding properties, it would seem likely that if such agglomerates could be produced in case of vertical retort or producer-gas tars, by some means they would also acquire similar binding properties. It was found (9) that these tars, viz. the vertical retort and producer-gas tars, otherwise poor binders, acquired very good binding properties if lime was incorporated in them. On the other hand, the coke-oven and horizontal retort tars remained unaffected. A marked coagulation of the micelles was also observed. The results obtained will be discussed in detail in a later communication.

Summary

Dispersions of a few different tars, viz. horizontal retort, vertical retort, coke-oven and producer-gas tars, in nitrobenzene were examined with the help of electron-microscope. The colloidal micelles in each were found to be different in size and, in some cases, shape as well. An attempt has been made to explain the difference in binding properties, that is, their binding power for road aggregates and coke breeze or coal slurry for briquettes, by studying the micelle structure of the different tars.

Zusammenfassung

Dispersionen von verschiedensten Teeren in Nitrobenzol wurden elektronenmikroskopisch untersucht. Es ergaben sich Mizellen verschiedenster Größen und in einigen Fällen auch von verschiedener Form. Es wurde versucht, Zusammenhänge dieser unterschiedlichen mikzellaren Struktur der Teere mit ihrem für die Anwendungen wichtigen Bindevermögen zu erschließen.

References

- 1) Nellensteyn, F. J., Teer u. Bitumen **31**, 309 (1933).
- 2) Mack, C., Journ. Phys. Chem. **36**, 2901–14 (1932).
- 3) Traxler, R. N., and Coombs, C. E.; *ibid.* **40**, 1133–47 (1936).
- 4) Saal, R. N. J., and J. W. A. Labout, *ibid.* **44**, 149–65 (1940).
- 5) Eilers, *ibid.* **53**, 1195 (1949).
- 6) Dickinson, E. J., J. S. C. I. **64**, 121–30 (1945).
- 7) Nellensteyn, F. J., Z. Angew. Chem. **43**, 402 (1930).
- 8) Nellensteyn, F. J., Journ. Inst. petrol. Tech. **14**, 134–8 (1928); Journ. Inst. petrol. Tech. **35**, 302–5 (1949).
- 9) Sarkar, A. K., Ph. D. Thesis, Leeds University (1952).

*Aus dem Institut für Landtechnische Grundlagenforschung der Forschungsanstalt für Landwirtschaft
Braunschweig-Völkenrode*

Zur Systematik der Verformungen und Fließvorgänge

Von Ernst Mewes

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 5. Februar 1953)

In einem kürzlich in dieser Zeitschrift (1) erschienenen Bericht*) über Prinzipien einer rheologischen Nomenklatur ist eine in England aufgestellte Zusammenstellung verschiedener Möglichkeiten rheologischen Verhaltens angegeben. Hierzu wurde im folgenden Stellung genommen und sodann ein anderer Vorschlag für eine Systematik der Verformungen und Fließvorgänge unterbreitet (2).

Die englische Zusammenstellung, bei der die verschiedenen Möglichkeiten rheologischen Verhaltens besonders in einer Bilder-tafel nebeneinander gestellt wurden, zeigt u. a. folgendes: Im Fall des ideal elastischen Vorganges ist eine Unterscheidung in Hookesches und Nicht-Hookesches Verhalten in zwei Bilderspalten vorgenommen; bei den sonstigen Systemen mit Elastizität sind die Vorgänge jeweils in einer

Spalte zusammengefaßt worden. In der 6. Spalte der Tafelbilder ist nur ein Sonderfall wiederholt worden, der bereits in der 5. Spalte enthalten ist.

Den Anspruch, alle Verformungs- und Fließarten zu erfassen, wird eine solche Aufstellung schwer erfüllen können. Es gilt, die Fließarten so weit als möglich, insbesondere die bedeutendsten zu erfassen. Bei der folgenden Aufstellung sind Gruppen nach folgenden Kennzeichen unterschieden worden:

1. Einfluß der Belastungsdauer,
2. Relaxationsmöglichkeit,
3. Begrenzung des Fließens,
4. Übergangsgesetzmäßigkeit.

Untergruppen werden gebildet nach den Kennzeichen:

- A. Auftreten von Plastizität (Reibung),
- B. Gesetzmäßigkeit für die Sofortverformung bzw. für die Endgeschwindigkeit.

Die Gruppen sind

- I. Die Deformation kann momentan

*) Im wesentlichen ein kommentarloser, angeforderter Bericht über: Report of the Principles of Rheological Nomenclature (Anm. der Red.).

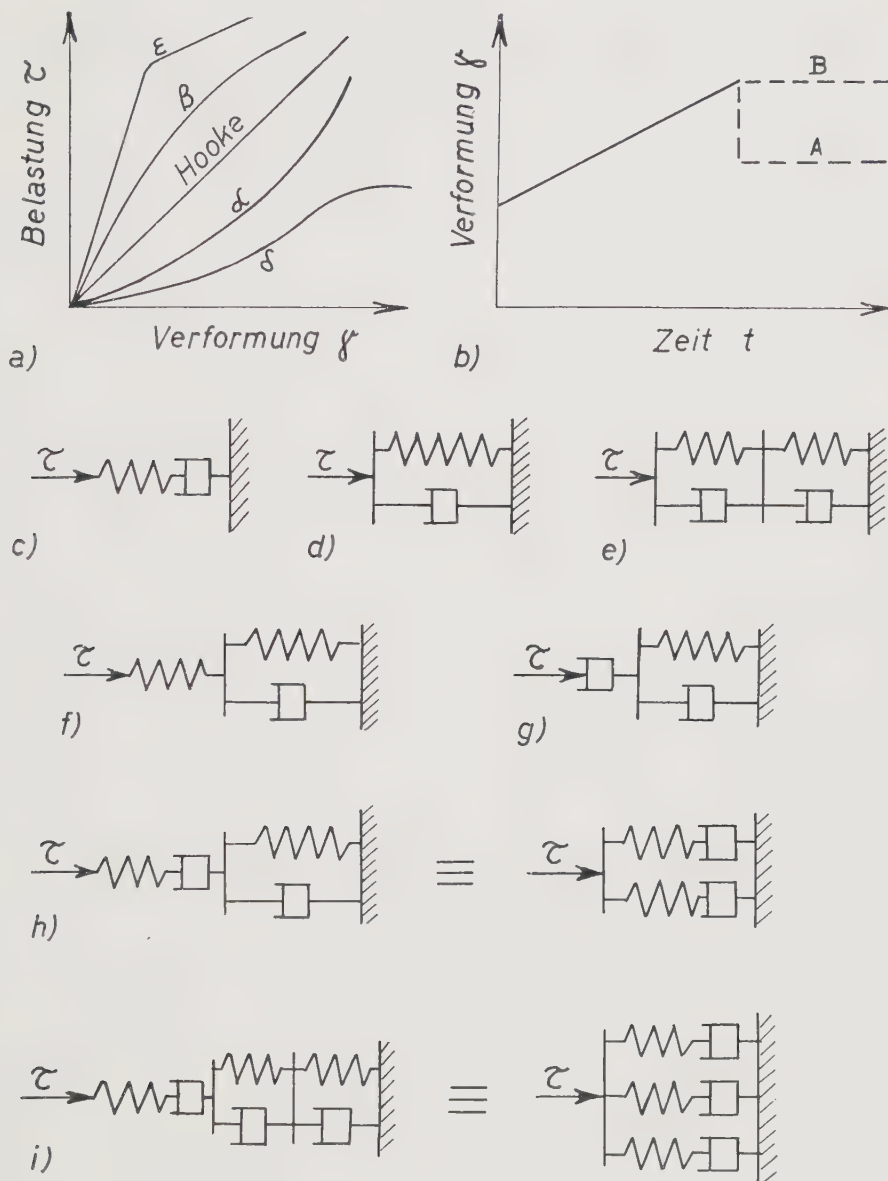


Abb. 1

erfolgen, d. h. unabhängig von der Einwirkungsdauer der Belastung sein.

A. Dabei sei die Deformation elastisch.

Hierbei kann entweder

a) das Hookesche Gesetz erfüllt sein oder

b) nicht, und zwar ist die Federcharakteristik (s. Abb. 1a)

α) progressiv oder

β) degressiv oder

δ) mit Wendepunkt oder

ϵ) mit Knick.

Diese Unterschiede können jedesmal gemacht werden, wenn Elastizitäten vorkommen.

B. Als ein weiterer Fall ohne Auswirkung der Einwirkungsdauer wird genannt: das sofortige Auftreten stagnierender, d. h. bleibender Verformung ohne Weiterfließen*).

II. Den (anderen) Grenzfall des rheologischen Verhaltens bilden die elastizitätsfreien Stoffe (Systeme ohne „momentane“ Verformungsreaktion). Bei diesen tritt, solange nicht Strukturänderungen vorkommen, bei gleichbleibender Belastung stets gleichbleibende Verfor-

*) Sandboden verhält sich z. B. mitunter so unter Druckbelastung.

mungsgeschwindigkeit auf. Bei Aufhören der Belastung sind keine weiteren Verformungen mehr festzustellen. Die Fließgesetzmäßigkeit kann

- A. keine Fließgrenze oder
- B. eine Fließgrenze aufweisen und
 - a) linear oder
 - b) krumm (mit Strukturviskosität, Fließver- oder -entfestigung) verlaufen.

Diese Unterschiede können auch bei Kombinationen mit Elastizitäten oder dergleichen auftreten.

Plastisch ist die Verformung für die Untergruppen B (außer bei II B auch bei I B). Für II B heiße das System fest, für II A flüssig. Im Fall II Aa gilt das Newtonsche, im Fall II Ba das Bingham'sche Gesetz.

III. Hierbei gilt für zeitweilig gleichbleibende Belastung (hinreichender Größe) ein Verformungsverlauf entsprechend Abb. 1 b. Bei zeitweilig gleichbleibender äußerer Verformung tritt für III A Relaxation (Nachlassen der Spannung) auf, für III B nicht. Als Sonderfall von III A gilt das Maxwell'sche Gesetz. Ein Strukturmodellbild dafür ist in Abb. 1 c aufgezeichnet.

Bei weiteren Fällen sind die Verformungsgeschwindigkeiten nicht mehr zu jeder Zeit den Belastungen eindeutig zugeordnet. Herausgegriffen werden die Fälle, bei denen bei fester Belastung in den Verformungen Übergänge auftreten, im Endzustand aber praktisch gleichbleibende Verformungsgeschwindigkeiten festzustellen sind.

IV., V. Es werden zunächst die Fälle angeführt, bei denen die schließliche Verformungsgeschwindigkeit gegen Null geht (begrenztes Fließen). Dabei trete in Gruppe IV bei Einsetzen der Belastung kein Verformungssprung (wie bei Gruppe II) und in Gruppe V dagegen ein solcher auf (wie bei III). In beiden Fällen trete vollständige Rückfederung bei Entlastung auf. Bei dem System von Gruppe IV werde auch keine Relaxation festgestellt. Ein Sonderfall davon ist das Modell mit Parallelschaltung einer Feder mit Hookescher Gesetzmäßigkeit und eines Dämpfers mit Newtonscher Gesetzmäßigkeit (Modell, Abb. 1 d). Ein anderer Sonderfall ist in Abb. 1 e ge-

zeichnet, der sich gegenüber dem von Abb. 1 d bloß durch anderen Übergang unterscheidet. Ein Sonderfall von Gruppe V wird mit dem in Abb. 1 f gezeigten System erhalten.

VIf. Weitere Gruppen enthalten Systeme, bei denen die Endgeschwindigkeit bei Belastung endlich ist, auch stets bleibende Formveränderungen auftreten. Dabei sind analog dem vorangegangenen Unterschiede zu machen. Sonderfälle sind in Abb. 1 g bis i gezeigt. Die Systeme lassen sich beliebig erweitern.

Es lassen sich unendlich viele Fließfälle in dieser Zählweise aufbauen. Je mehr Einzelheiten berücksichtigt werden, desto schwieriger ist es aber auch, die Systeme der Fließfälle praktisch voneinander zu unterscheiden.

Sofern man sich auf Sonderfälle beschränkt, die sich für Modelle, zusammengesetzt aus parallel gerichteten einfachen Elementen (linearen oder krummlinigen Charakters), ergeben, sind die Fälle, daß mehr oder weniger Elemente enthalten sind, nur Sonderfälle eines allgemeinen Falles mit beliebig vielen Elementen. Sonderfälle davon sind wieder diejenigen, bei denen die Charakteristiken der Elemente linear sind. Ebenso wie die Fälle, daß bestimmte Dämpfer- oder Federelemente verschwinden (d. h. die entsprechenden Federhärten und Viskositäten sind je nach Schaltung zu Null oder Unendlich anzunehmen), ist auch das Verschwinden von Reibung, sei es, daß dies den Wegfall von stagnierender Verformung oder von Fließgrenzen zur Folge hat, nur als Sonderfall anzusetzen. Da aber für die Fälle mit endlicher und verschwindender Fließgrenze besondere Begriffe, wie plastisches und flüssiges Verhalten, angesetzt werden und ebenso mit der Linearität Begriffe, wie Hookesche, Newton- oder Bingham'sche Gesetzmäßigkeit verknüpft werden, sind diese Besonderheiten hier wenigstens bei den einfachen Fällen I und II aufgezählt worden.

Als Besonderheit sind auch noch Fälle mit bei gleichbleibender Belastung allmählich zunehmender Verformungsgeschwindigkeit (beschleunigtes Fließen) zu nennen.

Literatur

- 1) Scheele, W., Kolloid-Z. 128, 32 (1952).
- 2) Vgl. Mewes, E., Strukturmodelle und Systematik der Fließvorgänge. Phys. Verhandl. 3, 71 (1952) und ZAMM 32, Heft 8/9 (1952).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus den chemischen Prüflaboratorien Agra (Indien)

Röntgenstreuung an wäßrigen Chromoxyden*)

Von Swarup Narain Tewari

(Eingegangen am 3. Oktober 1952)

In einer Reihe von Veröffentlichungen (1—10) konnte ich die Abhängigkeit der amphoteren Eigenschaften des wäßrigen Oxyds von den Fällungsbedingungen zeigen. (A mit Alkaliunterschluß, B äquivalent, C mit -Überschuß gefällt). Dieser Tatbestand wird durch Röntgenstreuversuche bestätigt, die ebenfalls mit den Fällungsbedingungen merkliche Änderungen ergeben.

Die Aufnahmen erfolgten mit einer Coolidge-Röhre mit Molybdänantikathode (wassergekühlt) als Pulverdiagramme bei fünfständiger Belichtungszeit. (Röhrenspannung 50 kV, Diodengleichrichtung, Röhrenstrom 8 mA.) Die Substanzen wurden sehr fein gepulvert, der Abstand von Probe zu Film betrug stets 4,3 cm.

Die Proben A und C gaben gut definierte, wenn auch etwas schwache Ringe. Bei den Proben B ist dagegen keine Spur eines Ringes zu finden. A und C sind daher kristalliner Struktur, während man die Form B des wäßrigen Oxyds als rein amorph annehmen könnte.

Als Ringdurchmesser ergaben sich folgende Werte:

Probe A		Probe B		Probe C	
Ringe	Durchmesser			Ringe	Durchmesser
1.	1,4 cm			1.	1,5 cm
2.	2,5 cm	keine		2.	2,0 cm
3.	3,0 cm	Ringe		3.	3,1 cm
4.	3,6 cm			4.	3,4 cm

Trotz der geringen Unterschiede im Durchmesser ist die Differenz beim zweiten Ring, zugleich jeweils dem intensivsten, deutlich. Für die Kantenlänge der Ele-

mentarzelle ergab sich für Probe A: 4,3 Å und für Probe C: 4,1 Å.

Die Untersuchungen bestätigen also wiederum deutlich den unterschiedlichen Charakter der unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Proben und damit die früheren anders gewonnenen Ergebnisse. Sie sollen an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht werden.

Herrn Prof. Dr. S. Ghosh danke ich für seine wertvolle Unterstützung bei diesen Untersuchungen und Herrn Prof. Dr. R. N. Ghosh für die Erlaubnis zur Benutzung des Röntgenlaboratoriums der Universität Allahabad.

Literatur

- 1) Tewari, S. N. und Ghosh, S., Proc. Natl. Acad. Sci., India, **19 A**, 167 (1950).
- 2) Tewari, S. N. und Ghosh, S., ibid. **20 A**, 42 (1951).
- 3) Tewari, S. N. und Ghosh, S., Kolloid-Z. **121**, 31 (1951).
- 4) Tewari, S. N. und Ghosh, S., Kolloid-Z. **124**, 69 (1951).
- 5) Tewari, S. N. und Ghosh, S., Kolloid-Z. **127**, 27 (1952).
- 6) Tewari, S. N., und Ghosh, S., Z. phys. chem. (im Druck) (1952).
- 7) Tewari, S. N. und Ghosh, S., Helv. chim. Acta (eingereicht) (1952).
- 8) Tewari, S. N. und Ghosh, S. und Dey, A. K., Z. Anorg. Chem. (im Druck) (1952).
- 9) Tewari, S. N., Kolloid-Z. **128**, 19 (1952).
- 10) Tewari, S. N., Acta chem. Scand. (eingereicht) (1952).

*) Übersetzt von K. Jäckel, Marburg/L.

Aus den chemischen Prüflaboratorien Agra (Indien)

Fluoreszenzanalyse des wäßrigen Chrom- und Aluminiumoxydes im ultravioletten Licht*)

Von Swarup Narain Tewari

(Eingegangen am 3. Oktober 1952)

Reine anorganische Substanzen zeigen im ultravioletten Licht normalerweise nur geringe oder keine Fluoreszenz (1, 2). Chemisch reine Substanzen für technische Zwecke geben jedoch oft starke Fluoreszenzerscheinungen. E. Becquerel (3) stellte erstmalig Fluoreszenz an Alkalihydroxyden fest, falls die gewöhnlichen handelsüblichen Verunreinigungen vorhanden sind. Haitinger, Feigel und Simon (4) haben die Fluoreszenzfarben von über 200 Verbindungen untersucht und tabelliert. Die Mehrzahl davon zeigt rot-violette Farbtöne.

Unsere Veröffentlichungen (5—7) beweisen immer wieder, daß die Eigenschaften wäßriger Oxyde von Temperatur- und Wasserstoffkonzentration während der Fällung abhängt. Es ergeben sich starke Änderungen, z. B. der Adsorptionskapazität, Viskosität und Leitfähigkeit. Auch Röntgenuntersuchungen (8) stützen diese Ansicht. Es lag daher nahe, die Fluoreszenz der unter verschiedenen Bedingungen hergestellten hydratisierten Oxyde zu betrachten. Wieder wurden je drei Proben A, B, C bei 30° C und je drei Proben A', B', C' bei 60° C in früherer Weise hergestellt (A mit Unterschluß, B äquivalent und C mit 10% Alkaliüberschuß gefällt). Folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse:

*) Übersetzt von K. Jäckel, Marburg/L.

Wäßriges Chromoxyd	Wäßriges Aluminiumoxyd
Probe Fluoreszenz	Probe Fluoreszenz
A hellgrün weiß	A hellgelb
B grün weiß	B gelblich weiß
C schwarz	C weiß
A' grün weiß	A' gelblich weiß
B' tief grün weiß	B' tief gelb weiß
C' tief schwarz	C' gelblich rot (sandy-yellow)

Die vorstehende Zusammenstellung zeigt wiederum eindeutig die Verschiedenheit der Oxydproben und bestätigt damit erneut die früheren Überlegungen über die Natur der wäßrigen Oxyde. Eine ausführliche Darstellung erfolgt an anderer Stelle.

Herrn Prof. Dr. S. Ghosh danke ich für seine Anleitungen und Herrn Dr. N. Ghatak für die Möglichkeit, in seinem Laboratorium arbeiten zu können.

Literatur

- 1) Thomaschek, R. und Deutschbein, O., *Nature* **131**, 472 (1933).
- 2) Faraday—Discussion on Luminescence; *Nature* **142**, 779 (1938).
- 3) Becquerel, E., *La Lumiere* (Paris, 1867).
- 4) Haitinger, M., Feigl, F. und A. Simon, *Mikrochemie* **10**, 117 (1931).
- 5) Tewari, S. N. und Ghosh, S., *Kolloid-Z.* **124**, 31 (1951).
- 6) Tewari, S. N. und Ghosh, S., *Kolloid-Z.* **124**, 69 (1951); *Z. anorg. Chem.* (im Druck) (1952).
- 7) Tewari, S. N., *Kolloid-Z.* **127**, 27 (1952).
- 8) Tewari, S. N., *Nature*, **1952** (eingereicht).

Bücherbesprechungen

Einführung in die Festkörperchemie. Von J. A. Hedvall und R. Lindner-Göteborg (Die Wissenschaft, Bd. 106.) 304 Seiten mit 82 Abb. (Braunschweig 1952, Friedr. Vieweg u. Sohn). Preis: geb. DM 18,20.

Es sind 40 Jahre, seit die erste Arbeit Hedvalls über Reaktionen zwischen festen Stoffen erschienen ist. Wenn heute der Verfasser ein Buch über „Festkörperchemie“ veröffentlicht, so geschieht dies aus der Sicht, die er sich in 40jähriger Forschertätigkeit erarbeitet hat.

Er wendet sich im wesentlichen an drei Leserkreise: Erstens an den auf dem Gebiet der Festkörperchemie forschenden Fachkollegen, der auf diese Art eine Zusammenfassung wichtiger Ergebnisse der einschlägigen Forschung erhalten soll. Zweitens an den in anderen Wissenschaftszweigen oder in der Industrie tätigen Wissenschaftler und Ingenieur, der sich mit diesem Arbeitsgebiet und dessen wachsender Bedeutung vertraut machen will, und drittens an den jungen Chemiker, der nach Abschluß der wissenschaftlichen Grundausbildung ein Arbeitsgebiet sucht, das ihm viele Möglichkeiten forschender Betätigung bietet.

Die Festkörperchemie ist ein Kind des XX. Jahrhunderts, wenn auch einzelne Beobachtungen z. B. auf Faraday zurückgehen, und wenn pulvermetallurgische Verfahren z. B. bereits Jahrhunderte vor Christi Geburt zur Herstellung eiserner Waffen gebraucht worden sein sollen. Im übrigen lernt man aus der Einleitung, daß das dem Aristoteles zugeschriebene „corpora non agunt nisi fluida“ nicht die ursprüngliche Fassung ist, welche tatsächlich etwa lautete: „Es sind vor allem die flüssigen Stoffe, die reagieren“.

Über den Inhalt orientieren einige Punkte des Inhaltsverzeichnisses: 1. Aufbau der Festkörper, 12. Realkristalle, 2. die Kinetik im Festkörper, 3. Reaktionen im festen Zustand, 31. Methoden zur Verfolgung von Festkörperreaktionen, 32. die Rolle der Thermodynamik bei Festkörperreaktionen, 33. die Rolle der Kinetik bei Festkörperreaktionen, 34. Reaktionen mit einer Ausgangsphase, 35. Reaktionen mit zwei Ausgangsphasen, 36. Besonderheiten der Pulverreaktionen, 37. Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit, 4. einige Beispiele der praktischen Bedeutung und Anwendung der Festkörperchemie, 5. Atlas der Pulverreaktionen.

Der abschließende Atlas enthält die wichtigsten Angaben einschließlich Literatur für einige Hundert Pulverreaktionen.

Auf einem Raum von weniger als 300 Seiten ist eine Übersicht über ein ungeheures Gebiet gegeben. Daß da-

bei die Darstellung vorwiegend deskriptiv ist — wobei auch die Beschreibung der heute akzeptierten Theorien nicht vergessen ist —, wird von den meisten Lesern als ein Vorzug empfunden werden.

Das 4. Kapitel: Beispiele der praktischen Bedeutung und Anwendung der Festkörperchemie vermittelt eine Fülle interessanter Tatsachen und Anregungen, u. a. einen Überblick über das Gebiet der Pulvermetallurgie.

Besonders erwähnt sei der Beitrag von W. Steger über Reaktionen in festem Zustand in der keramischen Industrie.

Das Buch bedarf wohl keiner Empfehlung und sollte in jeder chemischen Bibliothek vorhanden sein.

W. Jost (Darmstadt)

The Chemistry of Lignin (Die Chemie des Lignins). Von F. E. Brauns-Appleton (Wisconsin). 808 Seiten mit mehr. Abb. (New York 1952, Academic Press Inc.). Preis: Dollar 14.50.

Schon der Umstand, daß dieses Buch aus dem gleichen Institut hervorgegangen ist wie E. Heusers „Cellulose Chemistry“, bürgt für Niveau. Die Chemie des Lignins wie insbesondere auch seine Konstitutionsformel befindet sich heute sozusagen noch im Rohbau. Daher besteht eine Hauptaufgabe dieses Buches darin, das im Laufe der Jahrzehnte angesammelte Tatsachenmaterial wie auch die der Theorie sich bietenden Möglichkeiten zu sichten und zu ordnen. Die für eine solche Aufgabe erforderliche Kritik, Objektivität und Zurückhaltung ist dem Verfasser offenbar in hohem Maße gegeben. Den chemischen, biologischen und sonstigen Umwandlungen des Lignins ist nahezu die Hälfte des Buchs vorbehalten; mit Recht; gelangt doch Lignin möglicherweise überhaupt nur in irgendwie umgewandelter Form ins Reagenzglas des Chemikers und bietet doch nur seine Umwandlung Möglichkeiten seiner technischen Verwertung wie auch der Verwertung der von ihm umschlossenen Polysaccharide. Der deutsche Leser wird es besonders begrüßen, daß Altmeister K. Freudenberg, aus dessen Schule der Verfasser hervorgegangen ist, zu dem Kapitel „Definition und Verteilung des Lignins“ die Illustrationen beigezeichnet hat. Das Vordringen zu den Quellen ist dadurch besonders erleichtert, daß den einzelnen Kapiteln besondere Literaturverzeichnisse beigegeben sind, deren Gesamtumfang etwa den des sorgfältig ausgearbeiteten Inhaltsverzeichnisses erreicht. So wird dieses Werk, welches das einzige ist, das die umfangreiche Literatur des Gegenstandes zu einem

Ganzen verarbeitet, ebenso für den forschenden Chemiker und Botaniker wie für den Praktiker in den Zellstoff- und Papierfabriken ein unentbehrliches Werkzeug werden. Der einzige Fehler, der erwähnt werden muß, besteht darin, daß noch keine deutsche Übersetzung vorliegt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Refraktometrisches Hilfsbuch. Begründet von W. A. Roth† und F. Eisenlohr, Neubearbeitet von F. Eisenlohr und F. Löwe-Jena. 2. Aufl., 145 Seiten mit 35 Abbildungen (Berlin 1952, Walther de Gruyter). Preis: geb. DM 18,—.

Refraktometrische Messungen gehören auch heute noch im Laboratorium zu den bequemsten und genauesten Methoden zur Identifizierung von Stoffen und zur Analysierung von Gemischen, bei denen der Brechungsindex genügend weit auseinander liegt. Es ist daher in vielen Laboratorien der Mangel schmerzlich empfunden worden, daß das alte refraktometrische Hilfsbuch seit langem vergriffen ist. Die Neuauflage wird allseitig begrüßt werden, besonders wegen der vielen wichtigen Tabellen, die das Buch enthält und die die Arbeit ganz wesentlich erleichtern.

Es werden zunächst die gängigen Refraktometer-typen, die heute auf dem Markt sind, besprochen, insbesondere wird auf das Prinzipielle der einzelnen Konstruktionen eingegangen. Daß hierbei alle einzelnen Operationen eingehend besprochen werden, wie z. B. auch die Bestimmung der Dichte, wird dem Chemiker besonders wertvoll erscheinen.

Auf die Theorie der Refraktion und Dispersion ist nur ganz kurz eingegangen. An Hand von zahlreichen Beispielen wird die Verwendung der Molrefraktion und Dispersion zur Konstitutionsbestimmung besprochen. Hier wäre vielleicht erwünscht gewesen, die modernen Theorien der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie kurz zu behandeln, da dann dieses Kapitel aus der doch weitgehenden Empirie etwas herausgehoben hätte werden können.

Durch die modernen lichtelektrischen Methoden der Absorptionsmessung im Sichtbaren und Ultraviolett ist für die Konstitutionsbestimmungen die Molarrefraktion etwas in den Hintergrund gedrängt worden. Vielleicht hat das Erscheinen des Büchleins die Wirkung, daß auch dieses Gebiet wieder in den wissenschaftlichen Laboratorien mehr bearbeitet wird.

Das Büchlein wird wie früher in jedem Laboratorium, in dem ein Refraktometer steht, als wertvolle Hilfe benutzt werden.
G. Scheibe (München)

Quantitative Analyse. Von O. Brunck, und A. Lissner-Freiburg/Sa. 2. Aufl., 206 Seiten mit 11 Abb. (Dresden und Leipzig 1950, Verlag Theodor Steinkopff). Preis: brosch. DM 7,50, geb. DM 9,—.

A. Lissner bearbeitete die 2. Auflage der von O. Brunck verfaßten Anleitung zur quantitativen Analyse. Das Buch stammt aus der Tradition der von Cl. Winkler begründeten Freiburger analytischen Schule. Es ist daher bemüht, dem Benutzer die „Kunst der Analyse“ nahezubringen, und beschreibt ausführlich, klar und anschaulich die Arbeitsweise bei der Gewichtsanalyse. Anschließend werden die von den Verfassern erprobten Vorschriften für die gravimetrische Bestimmung und Trennung der wichtigeren Elemente gegeben. In der Auswahl der Methoden ist das Buch sehr konservativ, so daß wichtige neue gravimetrische Methoden fehlen. So kann das Werk in erster Linie zur Einführung in die Praxis der Gewichtsanalyse dienen und hierfür ist es, seiner Herkunft entsprechend, auch durchaus zu empfehlen. Aber auch der Benutzer, der nur gelegentlich vor die Aufgabe gestellt wird, eine quantitative Analyse durchzuführen, und hierbei auf einfachste Hilfsmittel angewiesen ist, wird im Brunck-Lissner eine gute Anleitung finden.
C. Mahr (Marburg/L.)

Periodica Chimica. Herausgegeben von M. Pflücke und A. Hawelek-Berlin. 2. Auflage (Weinheim 1952, Verlag Chemie), 411 Seiten. Preis: geb. DM 35,—.

Dieses gegen 5000 Zeitschriften-Titel enthaltende Nachschlagewerk ist für literarische Arbeiten höchst willkommen und sollte von allen Autoren bei der Abfassung ihrer Manuskripte zu Rate gezogen werden, um eine einheitliche und eindeutige Zitierweise auf dem Gebiete der gesamten Naturwissenschaften anzustreben. Die neue Auflage nimmt insbesondere Notiz von den inzwischen erfolgten zahlreichen Titeländerungen, die zum Teil auch zu neuer Normung der empfohlenen Abkürzungen geführt haben. Man wird an Hand dieses Buches auch bei ungenauen Quellenangaben leicht den richtigen Titel der gesuchten Zeitschrift auffinden. Neben den Titeln, Abkürzungen und Titeländerungen findet man insbesondere auch die Verlagsanschriften sowie Hinweise auf etwa erfolgte Einstellungen des Erscheinens usw. angegeben.

L. Hock (Marburg/Lahn)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Ruska, E.-Berlin, **Untersuchungen über regelbare magnetostatische Elektronenlinsen.** (Z. wiss. Mikroskopie 61, 152, 1952). (19½ S.)

Bei elektronenoptischen Anordnungen im allgemeinen und insbesondere bei Elektronenmikroskopen kommt der Regelbarkeit magnetostatischer Felder aus verschiedenen Gründen eine große praktische Bedeutung zu. In geringen Grenzen ist eine Feldregelung zur Scharfeinstellung bei fester Elektronengeschwindigkeit und gegebenem Objektstand nötig, innerhalb weiter Grenzen soll das Linsenfeld geregelt werden können, wenn bei gegebener Brennweite die Elektronengeschwindigkeit stärker verändert wird oder wenn bei gleichbleibender

Elektronengeschwindigkeit die Vergrößerung des elektronenoptischen Systems stark geändert werden muß. Untersucht wurden verschieden aufgebaute, regelbare magnetostatische Linsenanordnungen bezüglich der erreichbaren kleinsten Brennweite und der Regelbarkeit zu größeren Brennweiten. Erfahrungen über die zweckmäßigsten Methoden der Magnetisierung und die Ausführung der Regelorgane werden mitgeteilt. Richtlinien für den Entwurf regelbarer magnetostatischer Linsensysteme schließen sich an. Der letzte Abschnitt ist regelbaren magnetostatischen Linsensystemen für das Elektronenmikroskop gewidmet. Das Ergebnis der Untersuchungen ist, daß die Forderungen nach einer weitreichenden stetigen Regelbarkeit der Felder bzw. Brennweiten durch verschiedene Anordnungen erfüllt werden können. Die Aussichten für die Entwicklung von lei-

stungsfähigen Elektronenmikroskopen mit regelbaren magnetostatischen Linsen werden als günstig beurteilt.
G. Haase (Frankfurt/Main)

III. Physik, Mathematik und verwandte Wissenschaften

a) Physik

Mommaerts, W. F. H. M.-Durham (North Carolina). **Die Streulichtintensitätsmessung nach Brice.** (J. Coll. Scie. 7, 71, 1952). (8 $\frac{1}{2}$ S.)

Die von Brice u. Mitarb. (J. Optical Soc. Am. 40, 268, 1950) entwickelte Methode einer Absolutmessung von Streulichtintensitäten an kolloiden Systemen wurde durch Streulicht- und vergleichende spektrophotometrische Durchlässigkeitsmessungen an kolloidem SiO₂ („Ludox“) verschiedener Konzentration geprüft. Eine Reihe von technischen Einzelheiten, die Streulichtmessungen betreffend, werden diskutiert. Die Benutzung einer Viertelwellenlängenplatte an Stelle eines Opalglasdepolarisators bei photoelektrischen Messungen wird vorgeschlagen. Das untersuchte System zeigt eine vernachlässigbare Streuungssymmetrie und eine nur geringfügige Depolarisation. Bis zu einem Trübungsgrad von etwa $\tau = 0,1$ ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der beiden Meßmethoden. Bei höheren Trübungsgraden liegen die aus Streulichtmessungen gewonnenen τ -Werte etwas höher (u. a. Einfluß der Sekundärstreuung, größere Depolarisation des wiederholt gestreuten Lichtes).

G. Haase (Frankfurt/Main)

IV. Grenzflächenforschung

b) Oberflächeneigenschaften

Gabler, F., **Ein einfaches Interferenzgerät zur Oberflächenprüfung.** (Metalloberfläche A 6, 134, 1952) (4 $\frac{1}{2}$ S.)

Das Prinzip der bekannten Interferenzmethoden zur Prüfung der Oberflächengüte feinstbearbeiteter Werkstoffe wird erläutert, und eine neue Form einer Interferenzeinrichtung wird beschrieben, die als Zusatzgerät zum Metallmikroskop Verwendung findet und die Untersuchung ebener, konvexer und auch konkaver Oberflächen erlaubt.

F. Peters (Hagen)

Stauffer, W. und A. Keller, **Neue Methode zur Erstellung von Dokumenten bei der zerstörungsfreien Prüfung auf Oberflächenfehler in Werkstücken.** (Schweizer Archiv 18, 137, 1952). (12 S.)

Bei der hier beschriebenen Lackhautmethode nimmt ein transparenter Lack in gelöstem Zustand an der Prüfoberfläche das Fehlerbild auf und hält es nach dem Eintrocknen, das bei nicht zu dicker Schicht im wesentlichen in wenigen Minuten vor sich geht, fest. Die zusammenhängende, verhältnismäßig zähe Haut von nur geringem Haftvermögen wird dann von der Metalloberfläche abgezogen. Nach mehrstündigem Auslagern erhärtet die Haut, ohne brüchig zu werden. Die Methode kann sowohl für das Magnetpulver, als auch für das Tränkverfahren angewendet werden. Bei den Tränkverfahren dient der Lack auch als Entwicklersubstanz. Das Lackhautverfahren wird mit zahlreichen Anwendungsbeispielen ausführlich beschrieben.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Böning, P.-Porz/Rh., **Theorie der Aufladungsercheinungen an Staub, Papier und Spinnstoffen.** (ETZ A 73, 655, 1952) (3 $\frac{1}{2}$ S.)

Den sich an Staub, Papier und Spinnstoffen unter verschiedenen Umständen einstellenden Aufladungser-

scheinungen wird eine einheitliche Deutung gegeben. Diese geht von der Voraussetzung aus, daß an Grenzflächen fester Stoffe gegen Gase (oder Flüssigkeiten) eine selektive Adsorption von Ionen stattfindet, indem eine Ionenart unmittelbar und stärker adsorbiert wird, während die andere Ionenart eine zweite, äußere, nur locker gebundene Schicht bildet. Durch mechanische Vorgänge, z. B. durch Stoß, Anblasen, Abschaben o. a., wird die äußere Ladungsschicht entfernt, so daß der feste Stoff nicht mehr elektrisch neutral ist, sondern an der Oberfläche elektrische Ladungen enthält. Andererseits können sich die abgetrennten Ladungen an andere Körper anlagern und diese aufladen. Auf diese Weise können Funkenspannungen auftreten. Auf die hierdurch entstehenden Gefahren wird hingewiesen, und Gegenmaßnahmen werden genannt.

F. Peters (Hagen)

VI. Hochpolymere Stoffe

d) Elastomere und Weichmacher

Weir Toor, E. und P. W. Selwood-Evanston (Illinois). **Die diamagnetische Anisotropie von Naturgummi und von synthetischen Gummiarten.** (J. Am. Chem. Soc. 74, 2364, 1952). (3 $\frac{1}{2}$ S.)

Die Unterschiede zwischen Naturgummi und Polybutadien werden dem Einfluß von ungesättigten Seitenketten in Polybutadien zugeschrieben. Wahrscheinlich wird die magnetische Anisotropie dieser Gummiarten nicht durch den Kristallisationsgrad, sondern viel mehr durch die Fähigkeit der langkettigen Moleküle bestimmt, sich parallel zur Dehnungsrichtung einzustellen. Kurze Seitenketten stören kaum, aber ungesättigte Seitenketten und eine große Zahl von Querbindungen hemmen die Orientierung. Deshalb findet man auch große Änderungen in der Anisotropie mit der Dehnung, wenn solche Querbindungen fehlen. Gesättigte Gummiarten haben im Vergleich zu ungesättigten eine Anisotropie von entgegengesetztem Vorzeichen. Das wird auf eine Verbreiterung der Elektronenbahnen senkrecht zur Streckrichtung zurückgeführt. Offenbar sind Methyl-Seitengruppen in Polyisobutylen dafür verantwortlich. Hier ist der Effekt viel größer als in dem ähnlichen Beispiel des Polyäthylens.

G. Haase (Frankfurt/Main)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Hofmeier, H.-Dormagen/Niederrhein, **Zur Entwicklung der Elektro-Isolierfolien auf Basis von Zellostetriestern** (Elektrotechn. Zeitschr. A. 73, 653, 1952) (1 S.)

Kurzer Bericht über die Entwicklung der Elektroisierfolien auf Basis von Acetobutyrat und Zelluloseesterbasis.

F. Peters (Hagen)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Cantow, H. J.-Mainz, **Streulichtmessungen an wäßrigen Polyacrylsäureamidlösungen.** (Z. Naturforsch. 7b, 485, 1952). (2 S.)

Für Polyacrylamidmolekeln in Lösung, die sicher nicht als stark anisotrope Teilchen darin vorkommen, wird Kuhns Modell statistisch geknäuelter Fadenketten vermutet. Experimentell ist der zugrunde liegende Schwächungsfaktor durch Messen der Wellenlängen- und Winkelabhängigkeit des gestreuten Lichtes zugänglich. Im Ostwald-Viskosimeter ergibt sich bei Ge-

schwindigkeitsgradienten von $150 - 500 \text{ sec}^{-1}$ eine reduzierte spezifische Viskosität von $1,65 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Unter den nötigen Vorbehalten entspricht der Knäuel-durchmesser eines in Wasser gelösten Amids dem eines in Chloroform gelösten Polymethacrylsäuremethylesters von gleichem MG.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

VIII. Faden- und Folienforschung

b) Faser- und Fadenzustand

Rånby, B. G. - Stockholm, Die physikalischen Kennzeichen der α -, β - und γ -Zellulose. (Sv. Papperstidning 55, 115, 1952). (10 S.)

Technisch wird unterschieden durch Essigsäure fällbare β -, durch Säuren nicht fällbare γ - und alkaliresistente, sehr hochmolekulare α -Zellulose. Untersucht werden Proben des gesamten Kohlehydratanteils des Tannenholzes und des technischen Nadelholz Zellstoffs, elektronenmikroskopisch und röntgenoptisch: $70 - 80 \text{ Å}$ im Durchmesser gefundene Mizellarstränge sind durch quergestellte Zelluloseketten miteinander vernetzt und durch ziemlich strukturlöse (selten schwach körnige) Gebilde verbunden; anscheinend besteht die α -Fraktion aus den Mizellarsträngen, β aus kürzeren Strangelementen und kleinen Häufchen und ist γ ziemlich ohne Struktur. Röntgenoptisch ergeben α und β identische Gitter und besteht γ aus zwei Anteilen, nämlich γ_1 ähnlich Hydratzellulose, γ_2 komplizierter als diese.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Reeves, R. E., B. J. Barrett und L. W. Mazzeno jr. - New Orleans, Die heterogene Hydrolyse hochmethylierter Baumwollzellulose. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 4491, 1952). (3 $\frac{1}{2}$ S.)

Methylzellulose mit 44,5% Methoxyl wurde in 1-normaler Salzsäure bei 80°C bei Gegenwart von 0,1% Isopropyl-naphtylsulfosäurem Natrium der heterogenen Hydrolyse unterworfen und der Abbau mittels Röntgendiagramm und viskosimetrisch verfolgt. Nach Erreichung der Chloroform-Löslichkeit nahm die in diesem Lösungsmittel gemessene spez. Viskosität ab, um nach etwa 100 Stunden wieder langsam zuzunehmen. Zur Zeit des Viskositätsminimums sind etwa 20 bis 30 Gewichts-% der Methylzellulose in der Salzsäure in Lösung gegangen. Die Erklärung von Steele und Pacsu für das Viskositätsminimum (Text. Res. J. 19, 771, 1949) wird abgelehnt, ebenso die Annahme regelmäßig verteilter schwacher Bindungen zwischen den Grundmolekülen.

Gemäß den Röntgendiagrammen nimmt der kristalline Anteil mit fortschreitender Hydrolyse zu, um etwa zur gleichen Zeit ein Maximum zu erreichen, zu der das Viskositätsminimum auftritt. Vf. deuten dies so, daß die Salzsäure zunächst nur in die äußeren Partien eindringt. Das nachträgliche Ansteigen der Viskosität wird auf den nachträglichen Abbau der inneren Partien zurückgeführt. (Es geht aus der Mitteilung nicht ganz klar hervor, ob nicht etwa nur der in Salzsäure ungelöste Anteil der Methylzellulose für die Bestimmungen der spez. Viskosität benutzt wurde, in welchem Fall die Befunde erklärlich sind. Der Ref.)

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und -Strukturen

Schramm, G. - Tübingen, Über die Größe und Gestalt des Kartoffel-Y-Virus. (Z. Naturforsch. 7b, 513, 1952). (6 S.)

Nach eigenem Verfahren rein dargestelltes Virus ergibt mit Ultrazentrifuge eine sehr einheitliche Hauptkomponente mit stark konzentrationsabhängiger Sedimentationskonstante. Die Stäbchen messen nach elektronenmikroskopischer Untersuchung in guter Übereinstimmung $700 \times 13 \text{ m}\mu$, das Molgewicht beträgt $75 \cdot 10^6$.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Lippert, W. und K. Gentil-Frankfurt a. M., Elektronenmikroskopische Studien über mizellare Strukturen bei Schmetterlingsschuppen vom Morpho-Typ. (Z. wiss. Mikrosk. 61, 95, 1952). (6 S.)

Indirekt aus polarisationsoptischen Befunden gezogene Schlüsse auf Vorkommen von Mizellarsträngen als Gerüstsubstanz werden bestätigt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Höfler, K. und H. Schindler-Wien, Algengaller ten im Vitalfärbungsversuch. (Österr. bot. Z. 99, 529 1952). (27 S.)

Vergleichende Kennzeichnung zahlreicher Algen, je nachdem ihre einhüllenden Gallerten mit basischen Farbstoffen nicht färbbar oder nach Aufnahme des Farbstoffes durch ionisierte Salzlösung (CaCl_2) auswaschbar oder salzfest färbbar sind.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Url, W. - Wien, Permeabilitätsstudien mit Fettsäureamiden. (Protoplasma 41, 287, 1952). (15 S.)

Nach Anwenden von Collander's Simultanmethode (Physiol. Plant. 2, 300, 1949) zeigen sich die von Harnstoff, Glycerin und Methylharnstoff bekannten Permeationsunterschiede verschiedener Gewebeschichten auch bei den Fettsäureamiden. Ferner ergeben sich für die Permeationsgeschwindigkeiten die Reihen: Formamid > Acetamid - und Propionamid > Acetamid. Bei gleicher Molekelgröße von letzterem und von Harnstoff kann Acetamid auch bei reinen Harnstofftypen nicht auf dem Porenwege eindringen. Mit V. Wartiovaara wird angenommen, daß die Ultrafilterwirkung des Plasmas nicht nur von der Größe, sondern auch von der Struktur permeierender Molekeln abhängt und beim Acetamid die hydrophobe Methylgruppe stark hindert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schwantes, H. O. - Münster, Färbungsanalytische Untersuchungen zur Lage des isoelektrischen Punktes der Zellbestandteile in wachsenden Zellen und Geweben I. (Protoplasma 41, 382, 1952). (33 S.)

Bei Anwenden der Methode des Adsorptionsminimums mit dem Farbstoffpaar Säurefuchsin/Toluidinblau oder mit dem Umschlagen von Akridinorange wird der mittlere IEP (Entladungspunkt) bei Phycomyces für Wachstumszone und nach Altern am Cytoplasma bei p_H 3,9 bzw. 2,6, am Kern bei 4,8 bzw. 3,8, an der Zellwand bei 3,5 bzw. 2,9 festgestellt (vermutete Folge einer Veränderung in der Eiweißzusammensetzung). Ähnlich verschieben sich die Werte bei Penicillium am Cytoplasma von p_H 5,2 bis 3,0, am Kern von 5,0 bis 4,3. Ebenso wird für neun gebräuchliche Fixiermittel die Wirkung auf die Lage des IEP mitgeteilt; alle sind von Einfluß, lassen aber den Unterschied vor und nach Altern weiterhin erkennen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ziegenspeck, H. - Augsburg, Die Wegsamkeit der Pigmentschicht der Getreidekörner (Endodermisinschicht) für Fluorochrome. (Protoplasma 41, 425, 1952). (7 S.)

An der Pigmentzone in Weizenkörnern wird mittels vieler Farbstoffe für grobdisperse Phasen eine vollkommene, für feindisperse eine nur relative Sperre festgestellt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Höfler, K.-Wien, **Über die Farbioenenpermeabilität der Tonoplastenmembran.** (Ber. D. bot. Ges. 65, 183, 1952). (5 S.)

Vor allem für Zellen folioser Lebermoose wird das Aufnahmevermögen von Farbioenen nachgewiesen und die Bedeutung des Befunds für zahlreiche Angaben bei Vitalfärbungen besprochen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Marshall, P. A. und W. J. Moore-Washington, D. C. **Die Bindung von Ammoniak durch Seidenfibroin.** (J. Am. Chem. Soc. 74, 4779, 1952). (4 S.)

Das thermodynamische Problem der Bindungshysterese im System Ammoniak-Seidenfibroin wird untersucht. Die Hystereseschleife der Bindungsisotherme ist stark ausgeprägt und schließt sich im Nullpunkt. Es scheint also keine permanente Restbindung von Ammoniak vorzuliegen. Am Punkte monomolekularer Adsorption kommt ein Ammoniakmolekül auf zwei Peptidbindungen; am monomolekularen Desorptionspunkt aber nur ein Ammoniakmolekül auf eine Peptidbindung. Aus dem Verhalten der Adsorptions- und Desorptionskurven schließen die Verf., daß die beobachtete Hysteresis nicht durch irreversible chemische Reaktionen verursacht wird, sondern dadurch, daß Ammoniak sowohl an der äußeren Oberfläche der Faser als auch im Innern an den einzelnen Molekülketten gebunden wird. Weiter erkennt man an der Form der Hystereseschleife, daß der Dissipativprozeß durch Aufrechterhaltung der Faserschwellung und durch einen Wechsel der gebundenen Moleküle auf eine tiefere Energiestufe verursacht wird. Der beobachtete Effekt fällt in die Klasse der dynamischen Hysteresis.

W. Stamm (Ffm.-Höchst)

Kisser, J. und W. Wittmann-Wien, **Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an verholzten Zellwänden.** (Mikrochemie 36/37, 1134, 1951). (12 S.)

Die blaue Primärfluoreszenz verholzter Zellwände ist nach angestellten Proben und Versuchen kein spezifisches Zeichen für Verholzung und wahrscheinlich durch wasserlösliche Lignine bedingt. Überhaupt verlangt die Beurteilung der Primärfluoreszenz wegen stofflicher Inkrustierungen der Wand und sekundärer Adsorptionen aus dem Zellinhalt kritische Zurückhaltung; auch dürften manche Fluoreszenzerscheinungen nicht so sehr an chemische Substanzen, als vielmehr an bestimmte physikalische Strukturen gebunden sein.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Höfler, K.-Wien, **Fluorochromfärbung am lebenden Protoplasten.** (Mikrochemie 36/37, 1146, 1951). (12 S.)

Zellsäfte mit Speicherstoffen fluoreszieren mit Akridinorange in weitem pH -Bereich durch chemische Bindung grün, solche ohne Speicherstoff oberhalb pH 6,5—6,2 rot; durch Alkalisieren verschwindet letztere Färbung, nicht die grüne. Bei Kernen beruht die Rotfluoreszenz auf Elektroadsorption nach Absterben, die grüne auf chemischer Bindung an lebenden und toten Kernen. Orangefarbene Fluoreszenz von Zellulosemembranen mit Coriphosphin wird durch 0,6 mol Na_2CO_3 aufgehoben (Vakuolen leuchtend rot). Im ganzen permeiert molekularer Farbstoff leicht durch das Plasma und wird von den Zellorten gespeichert, wasserlöslicher ionisierter kann nicht permeieren und lebendes Plasma färben.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hanson, H. und M. Wenzel-Halle/Saale, **Zum papierchromatischen Nachweis von Serumpeptidasen.** (Naturwiss. 39, 403, 1952). (2 S.)

An Sera von Mensch, Meerschweinchen und Kaninchen lassen sich bei sparsamstem Verbrauch von Peptiden und Serum auch Leucin, Glykokoll (rosaviolett), Leucinanilid (rotviolett), Alanin (violett), Glycylanilid (gelb), Glycylglycin (gelblich), Tyrosin (braungrau) und Tryptophan (grau) spezifisch abtrennen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Scharf, J. H.-Mainz, **Polarisationsoptische Untersuchungen an markhaltigen Ganglienzellen in der Wirbeltierreihe und beim Menschen.** (Mikroskopie (Wien) 7, 174, 1952). (17 S.)

Spindelförmige Erweiterungen der Nervenfasern erweisen sich polarisationsoptisch negativ zur Länge, sphäroide Elemente positiv zum Querschnitt, ellipsoide positiv mit Ausrichtung der optischen Achsen auf die Brennpunkte der Ellipse, alle also positiv auf den Querschnitt und mit radiärer optischer Achse. Osmierung markhaltiger Zellen stellt eine orientierte Einlagerung von Osmiumdioxidhydrat zwischen Lipidleptonen dar, derzufolge die Ganglienzellen Eigendoppelbrechung bekommen (Vorkommen eines Eiweiß-Lipoidsystems nach W. J. Schmidt, nicht einer ungeordneten Lipidhülle). Das polarisationsoptische Verfahren ergibt einen weiteren Beweis der Spezifität von L. Kaplan's Anthrazenblau-Eisengallusmethode.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Medizin. Chemie (einschließlich Hygiene)

Aerosol-Forschung und -Therapie. (Z. Aerosol-Forschung und -Therapie. 1952 Heft 1).

Heft 1 der seit Sept. 1952 erscheinenden Zeitschrift des Deutschen Kuratoriums für Aerosolforschung (Schriftleitung Dipl.-Phys. Dr. med. H. Nüchel) bringt auf 80 Seiten nach einer einleitenden Übersicht über die „Aerosologie“, einem Aufsatz von Wolter's über deren Bedeutung für die Immunbiologie, und einer Würdigung der Aerosolbehandlung in der Hals-Nasen-Ohrenheilkunde v. A. Herrmann Originalbeiträge, die besondere Probleme (z. B. Aerosole mit Conteben, Kinetin, Aludrin, mit radioaktiven Isotopen markierte Aerosole u.a.) behandeln, sowie am Schlusse einen Bericht über den Aerosoltag in Baden-Baden (22. 10. 51).

L. Hock (Marburg/L.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Gießen

Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Hofhofallee 35

Satz und Druck bei W. Carl Winter, Darmstadt

Demnächst erscheint:

AUFGABENSAMMLUNG

zu „Die Thermodynamik des Wärme- und Stoff-
austausches in der Verfahrenstechnik“ (1949)

Von Dr. Ing. **Werner Matz**, Frankfurt/Main-Höchst

Etwa XII, 160 Seiten mit 100 gelösten Aufgaben und 29 Abb., ca. DM 16,-

Die demnächst erscheinende Aufgabensammlung ist aus dem Bedürfnis heraus entstanden, zu dem in der Thermodynamik vorgetragenen Stoff eine Anwendung der Theorie an praktischen Beispielen zu zeigen. Es ist im allgemeinen nicht möglich, trotz gründlichen Studiums irgendeines thermodynamischen Problems aus der Verfahrenstechnik sofort ganz allgemein die Nützlichkeit der vorgetragenen Lehre für technisch wichtige Aufgaben der Industrie zu erkennen. Diese besondere Betrachtungsweise soll in den hundert gestellten Aufgaben eingeübt werden und der Blick für die Anwendung der Thermodynamik soll dadurch geschärft werden. Die Sammlung bringt eine wohl erwogene Auslese von sowohl leichten als auch schweren und sehr schweren Aufgaben, deren Lösungen in ganz einfacher und ausführlicher Weise vorgetragen werden. Auch in der Aufgabensammlung ist der Stoff nach denselben Gesichtspunkten geordnet wie im Hauptbuch, so dass sich der Inhalt in sechs Kapitel einteilen lässt. Der oberste Grundsatz bei der Abfassung der Aufgabensammlung war es, möglichst solche Aufgaben ausführlich zu behandeln, die in der Industrie häufig an den Betriebsingenieur und den Betriebschemiker herantreten, aber meist aus Mangel an Zeit nicht erschöpfend genug behandelt werden können.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. **Arthur Zart** (Wuppertal)

VIII, 177 Seiten mit 35 Abbildungen, (1950). Preis brosch.: DM 17,50, geb.: DM 19,50

Durch die Herausgabe des vorliegenden Bandes hat die Sammlung „Technische Fortschrittsberichte“ eine wertvolle Bereicherung erfahren.

Chemisches Zentralblatt

Der vorliegende Band der Sammlung „Technische Fortschrittsberichte“ ist von einem seit langen auf dem Gebiet der künstlichen Fasern anerkannten Fachmann geschrieben, und sein Inhalt ist für jeden, der sich über die Entwicklung dieses Industriezweiges in den letzten fünfzehn Jahren näher orientieren will, gut geeignet.

Chemische Technik

Es ist dem Verfasser gelungen, auf engstem Raum einen guten Durchschnitt zu geben.

Textil-Praxis

Für jeden Fachmann, der sich mit Fragen der Kunstseiden- und Zellwollherstellung befaßt, bietet das Werk wertvolles Informationsmaterial.

Meliand Textilberichte

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Eine kritische Übersicht über den Stand der Forschung

E. G. ROCHOW

Einführung in die Chemie der Silikone

Nach der 2. amerikanischen Auflage ins Deutsche übertragen von Prof. Dr. H. STAMM

1952 · 221 Seiten mit 6 Abbildungen im Text und 8 Tafeln · Ganzleinen DM 21,80

Aus Besprechungen:

„... Nachdem sich nun auch die europäische Industrie trotz anfänglichen Widerstandes lebhaft für die organischen Siliciumverbindungen zu interessieren beginnt, dürfte eine ausgehende Orientierung in deutscher Sprache sehr willkommen sein... Das gut ausgeführte Werk eignet sich sehr gut dazu, diesen neuen Zweig der theoretischen und technischen Chemie in den Fachkreisen bekanntzumachen und Vorurteile zu beseitigen.“ [Techn. Rundschau, 23. 4. 52]

„... Besonders hervorgehoben werden sollen die ausgezeichneten Literaturzitate und -zusammenstellungen sowie die vorzüglichen Tabellen, die noch das ihre dazu beitragen, daß das Buch auch für den, der auf dem Gebiet der Silikone arbeitet, zu einem gern konsultierten Vademecum wird.“ [Chem. Industrie, 4/1952]

„... Der Referent, der sich aus vielerlei Gründen selbst eingehend mit den in Rede stehenden Gebieten beschäftigt hat, ist sehr beeindruckt von der erschöpfenden, meisterhaften Darstellungsweise, den hervorragenden Bildbeigaben und den reichlich angezogenen Literaturstellen (518)...“ [Gummi und Asbest, 4/1952]

Ausführlicher Prospekt auf Wunsch

VERLAG CHEMIE, GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.*Gesucht werden:***Kolloid-Zeitschrift**Bände: 16, 81, 82, 83, 85, 86, 88,
89, 91 – 95**Kolloid-Beihefte**

Bände: 7, 51, 52, 53

*

Angebote erbeten an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff

Darmstadt · Holzhofallee 35

Einbanddecken

für

Kolloid-Zeitschriftin Ganzleinen mit Präge für
die Bände 128 und 129(jeweils 2 Bände für einen
Einband)**sind lieferbar**

Preis DM 3,50

zuzüglich Portospesen

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff

Darmstadt · Holzhofallee 35